



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
материаловедения
и металлургии**

**А. Б. ЛЕБЕДЬ
С. С. НАБОЙЧЕНКО
В. А. ШУНИН**

ПРОИЗВОДСТВО СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА НА ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

А. Б. Лебедь, С. С. Набойченко, В. А. Шунин

Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь»

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по направлениям подготовки
150400 «Металлургия», 020100 «Химия»

Под общей редакцией чл.-кор. РАН,
заслуженного деятеля науки и техники РФ,
профессора доктора техн. наук С. С. Набойченко

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 661.691/.692 (075.8)

ББК 35.24я73

Л33

Рецензенты:

директор научно-образовательного Центра профессионально-педагогического образования, д-р пед. наук проф. *В.А. Федоров* (Российский государственный профессионально-педагогический университет);
начальник участка исследовательских работ ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод», канд. техн. наук *В.М. Шабалин*

Лебедь, А.Б.

Л33 Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие / А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, В.А. Шунин; под общ. ред. С.С. Набойченко. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 112 с.

ISBN 978-5-7996-1324-2

Приведены сведения, характеризующие производство селена и теллура из шламов электролитического рафинирования меди. Дано описание сфер применения, перечислены основные их производители и рассмотрены физические и химические свойства селена и теллура и основных соединений, их поведение и распределение по продуктам при пирометаллургическом производстве меди, а также рыночные перспективы производства. Проведен обзор существующих способов переработки медеэлектролитных шламов, рассмотрены их преимущества и недостатки. Подробно рассмотрена технологическая и аппаратурная схема переработки шлама на ОАО «Уралэлектромедь». Акцент сделан на технологии получения товарных селена и теллура. Затронуты вопросы организации труда, экономики, охраны труда.

Предназначено для магистров и аспирантов высших учебных заведений, обучающихся по программам «Современные технологии получения цветных металлов» и «Гидрометаллургические технологии переработки техногенных и вторичных ресурсов», а также для специалистов, работающих в области металлургии благородных металлов.

Библиогр.: 9 назв. Табл. 14. Рис. 24.

УДК 661.691/.692 (075.8)

ББК 35.24я73

Учебное издание

Лебедь Андрей Борисович
Шунин Владимир Александрович
Набойченко Станислав Степанович

ПРОИЗВОДСТВО СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА
НА ОАО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

Редактор О. С. Смирнова
Верстка О. П. Игнатевой

Подписано в печать 22.01.2015. Формат 70×100/16. Бумага писчая. Плоская печать. Гарнитурa Century.
Уч.-изд. л. 6,7. Усл. печ. л. 9,0. Тираж 300 экз. Заказ 18.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИИЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41. E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13. Факс 8 (343) 358-93-06. E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1324-2

© Уральский федеральный
университет, 2015

Оглавление

РАЗДЕЛ 1. Селен и теллур	5
Глава 1. Общие сведения	5
Глава 2. Общие сведения о теллуре	6
Глава 3. Области применения селена и теллура	6
3.1. Стекольное производство	6
3.2. Химия и пигменты	7
3.3. Металлургия	7
3.4. Электроника	7
3.5. Медицина и пищевая промышленность	8
Глава 4. Крупнейшие мировые производители селена и теллура	8
4.1. Производители селена	8
4.2. Производители теллура	9
Глава 5. Динамика цен на селен и теллур	10
5.1. Селен	10
5.2. Теллур	10
Контрольные вопросы	11
РАЗДЕЛ 2. Основные свойства селена и теллура	12
Глава 1. Модификации селена и теллура	12
Глава 2. Механические и энергетические свойства селена и его соединений	14
Глава 3. Полупроводниковые свойства селена	14
Глава 4. Химические свойства селена	15
Глава 5. Физические свойства теллура	17
Глава 6. Химические свойства теллура	18
Контрольные вопросы	20
РАЗДЕЛ 3. Поведение селена и теллура в цикле производства меди	21
Глава 1. Формы селена и теллура в рудах	21
Глава 2. Распределение селена и теллура между продуктами флотации сульфидных руд	22
Глава 3. Формы и распределение селена и теллура в продуктах пирометаллургического передела	23
3.1. Процессы, не сопровождающиеся плавлением	23
3.2. Процессы, сопровождающиеся образованием жидких фаз	24
3.3. Особенности улавливания селена и теллура из газовой фазы	26
3.4. Распределение селена и теллура при переработке сульфидных руд и концентратов	27
Контрольные вопросы	29
Раздел 4. Обзор способов переработки медеелектролитного шлама	30
Глава 1. Известные схемы переработки шлама	30
Глава 2. Обезмеживание шламов	31
2.1. Прием и классификация шлама	37
2.2. Приготовление пульпы для аэрационного обезмеживания	37
2.3. Аэрационное обезмеживание	37
2.4. Жидкофазная сульфатизация	39
Глава 3. Термическая обработка шлама	39
Контрольные вопросы	41

РАЗДЕЛ 5. Получение и рафинирование селена	42
Глава 1. Методы получения и рафинирования селена	42
Глава 2. Получение и рафинирование теллура	46
Контрольные вопросы	48
РАЗДЕЛ 6. Технологическая схема переработки шламов на ОАО «Уралэлектромедь»	49
Глава 1. Характеристика медеэлектролитного шлама	49
1.1. Химический состав	49
Глава 2. Краткое описание основных технологических стадий переработки шлама	52
2.1. Общие принципы схемы	52
2.2. Прием шламовой пульпы, классификация, фильтрация	52
2.3. Обезмеживание	54
2.4. Химический и фазовый состав обезмеженного шлама	59
2.5. Сушка шлама	60
2.6. Плавка шлама	61
2.7. Очистка отходящих газов плавки шлама	65
2.8. Характеристика продуктов очистки газов от плавки шлама	67
Глава 3. Поведение селена и теллура при аффинаже	69
Контрольные вопросы	70
РАЗДЕЛ 7. Технология получения селена и теллура	71
Глава 1. Переработка продуктов пылеулавливания и газоочистки	71
Глава 2. Производство селена	75
2.1. Обжиг полуфабрикатов в печи обжига селена (ПОС)	75
2.2. Очистка раствора улавливания обжиговых газов от ртути	78
2.3. Восстановление селена	80
2.4. Щелочное кондиционирование свежесажженного селена	81
2.5. Плавка селена	82
2.6. Возгонка, гранулирование и разливка селена	84
2.7. Структура себестоимости селена	87
Глава 3. Производство теллура	88
3.1. Электроэкстракция теллура	91
3.2. Теллуридное рафинирование черного теллура	93
3.3. Вакуумное рафинирование теллура	96
Контрольные вопросы	101
РАЗДЕЛ 9. Воздействие соединений селена и теллура на организм человека и техника безопасности при их производстве	102
РАЗДЕЛ 10. Организация труда и квалификационные требования к персоналу селенового и теллурового переделов	106
Темы рефератов	108
Заключение	109
Список литературы	110
Глоссарий основных терминов	111

РАЗДЕЛ 1. Селен и теллур

Глава 1. Общие сведения

Теллур был открыт в 1782 году венгерским химиком М. фон Рихтенштейном. Позднее, в 1817 году шведским ученым И. Я. Берцелиусом был открыт селен. Им было замечено, что при обжиге медного колчедана, с целью получения серной кислоты, на дне и стенках свинцовых камер накапливается шлам красного цвета, при нагревании которого чувствуется неприятный запах. При исследовании этого шлама был обнаружен новый элемент, своими свойствами похожий на открытый ранее теллур.

Селен и теллур входят в главную подгруппу IV группы периодической системы наряду с кислородом, серой и полонием и относятся к так называемым халькогенам, т. е. химическим веществам, имеющим сходство по своим свойствам с серой. Селен — химический элемент VI группы периодической системы, имеет порядковый номер 34 и атомную массу 78,96. Селен, подобно сере и теллуру, с изменением внешних условий изменяет состав и строение молекулы. Кристаллы наиболее устойчивых форм селена состоят из бесконечных цепей с расстоянием между атомами — 0,23 нм.

Шесть электронов в наружном слое атомов обуславливает их преимущественно неметаллический характер. Физические и химические свойства элементов главной подгруппы закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Образование новых электронных слоев влечет за собой увеличение радиусов атомов, вследствие чего уменьшается сродство к электрону, понижается окислительная активность нейтральных атомов, растут восстановительные свойства отрицательно заряженных ионов. В периодической системе внутри каждой подгруппы сверху вниз усиливаются металлические или ослабевают неметаллические свойства элементов, т. е. в нашем случае имеет место ослабление неметаллических свойств от серы к теллуру.

Определение молекулярной массы селена в растворе указывает на то, что молекула селена состоит из 8 атомов и имеет формулу Se_8 . Пары селена окрашены в темно-красный цвет и проявляют меньшее сродство к кислороду, чем пары серы. В газовой фазе селен представлен в виде молекул Se_2 . При температуре выше 1500 °C Se_2 диссоциирует на атомы, энергия диссо-

циации составляет 264,6 кДж/моль. При более низких температурах (ниже 900 °С) осуществляется равновесие $\text{Se}_8 \leftrightarrow \text{Se}_6 \leftrightarrow \text{Se}_4 \leftrightarrow \text{Se}_2$. Термическая диссоциация молекул в гомологическом ряду VI группы O — S — Se — Te осуществляется легче слева направо, что объясняется характером изменения ядерных расстояний и энергией диссоциации.

Глава 2. Общие сведения о теллуре

Теллур представляет собой вещество серебристо-белого цвета с металлическим блеском, относится к высокополимерным веществам. В твердом состоянии теллур, подобно селену, состоит из длинных спиральных параллельно расположенных цепочных молекул. Атомы теллура в цепочках связаны так же, как и у селена: ковалентными связями, а между соседними цепочками действуют силы Ван-дер-Ваальса, а также силы металлического характера.

Сравнение электропроводности селена и теллура показывает, что доля металлической связи у последнего больше, чем у селена. Порядок величины электропроводности жидкого теллура довольно близок к наблюдаемым у жидких металлов.

Глава 3. Области применения селена и теллура

3.1. Стекольное производство

Селен в стекольном производстве используется для обесцвечивания и изготовления цветного стекла. В первом случае, в зависимости от содержания в песке стекольной массы железа, элементный селен добавляют в количестве 10–30 г/т. Для получения цветного стекла (от желтого до рубинового) вводят коллоидный селен либо различные комбинации оксидов селена, сурьмы, кобальта и пр. В производстве архитектурного стекла бронзового цвета или автомобильного тонированного стекла применяют селен с оксидами кобальта и железа.

На основе диоксида теллура получают стекла с высокими показателями преломления, а также специальные стекла, пропускающие инфракрасные лучи в очень широком диапазоне.

3.2. Химия и пигменты

Селен, *теллур* и их различные соединения используются в составе катализаторов или окислителей в различных процессах органического синтеза, а также в резиновой промышленности — в качестве вулканизаторов и для повышения стойкости и эластичности резины, применяемой для покрытия электрокабелей. Селеновая кислота обладает фунгицидным и бактерицидным действиями. Почти все пигменты от желтого до темно-бордового цвета получают различным сочетанием сульфоселенида кадмия и серы. Такие пигменты дороги, но характеризуются высокой стойкостью к нагреву и химическому воздействию, поэтому их применяют для окрашивания пластмасс, работающих при температуре 400–500 °С. Пигменты на основе цинка, хрома и селенита используют для защиты металла от коррозии.

3.3. Металлургия

Селен добавляют в небольших количествах в сплавы на основе железа или меди для повышения прочностных и пластических характеристик. Легированный селеном свинец используют для изготовления решеток аккумуляторов. В магниевом-марганцевых сплавах примесь селена увеличивает их коррозионную стойкость. Большая область использования селена связана с производством марганца: диоксид селена добавляют при электролизе Mn для повышения выхода по току.

Почти половина производимого теллура используется для легирования стали и чугуна. Добавка теллура (0,03–0,04 %) ограничивает поглощение чугуном азота, измельчает зерно в стали, повышает ее прочность и коррозионную стойкость. Легирование чугуна теллуром увеличивает его ковкость и стойкость к трещинообразованию. В цветной металлургии теллур применяют для улучшения обрабатываемости медных сплавов, прочностные и пластические характеристики сплавов на основе олова, алюминия и свинца. Легированный теллуром свинец используют для изготовления стойких оболочек кабелей погружных нефтяных насосов.

3.4. Электроника

Селеновые выпрямители переменного тока широко использовались до середины XX века, однако сейчас полностью вытеснены кремниевыми выпрямителями. Приборы оптоэлектроники — лазеры, светодиоды, фотоприемники с рабочим диапазоном от инфракрасного до ультрафиолетового света содержат в себе селениды и теллуриды цинка, кадмия, олова и др. Известны солнечные батареи из теллурида кадмия. Разрабатываются солнечные элементы на основе селенида меди, индия и галлия. Новой обла-

стью использования теллура является производство DVD-дисков, основой которых является пленка TeO_2 , легированная оловом и германием. Теллур используют при изготовлении термоэлементов (полупроводниковых холодильников) на основе теллуридов висмута и сурьмы.

3.5. Медицина и пищевая промышленность

Селен занимает важное место в жизнедеятельности человека и животных в качестве микроэлемента. Население регионов, где в почве и воде мало селена, подвергается повышенному риску сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний. Профилактический и лечебный эффект дают такие соединения селена, как селенит и селенат натрия, которые добавляют в корм скоту, вводят в витамины для человека. Предполагается, что доля селена, применяемого в этом секторе, со временем будет расти.

Глава 4. Крупнейшие мировые производители селена и теллура

Мировые «извлекаемые» запасы Se оцениваются в 80–90 тыс. т только по медным месторождениям. Он содержится также, например, в угле и сырой нефти (0,5–12,0 ppm), что увеличивает потенциальные мировые запасы Se в 80–90 раз.

Мировые «извлекаемые» запасы Te составляют приблизительно 40–50 тыс. т по медным и полиметаллическим месторождениям. Его повышенные концентрации характерны почти для всех золоторудных месторождений. Теллур содержится также в угле в количестве до 0,015 г/т, что увеличивает его мировые запасы примерно в 4 раза.

Основными (на 90%) промышленными источниками Se и Te служат шламы, образующиеся при электролитическом рафинировании анодной меди.

Всего около 14 стран производят селен и теллур. Данные по общему объему выпускаемого в мире теллура крайне неполны. Очень приблизительно его можно оценить в 320–360 т/год.

4.1. Производители селена

Япония является мировым лидером по производству селена. Четыре компании — «Mitsubishi Materials Corp.», «Nippon Mining and Metals Co.», «Shinko Kagaku Kogyo Co.» и «Sumitomo Metal Mining Co.» — обеспечивают (в разные годы) от 30 до 50 % его мирового производства.

Канада — второй по величине производитель селена. На фирмы «Noranda Inc» и «Falconbridge» приходится 16–20 % мирового производства Se. Компания «Expatriate Resources Ltd.» в 2004 г. объявила о создании на базе разработанного ею месторождения в Wolverine (Юкон, Аляска) новой фирмы «Yukon Zink Corp.», которая, помимо производства цинкового концентрата, планирует выпускать с 2006 г. по 343 т/год Se. Лидером на европейском рынке выступает компания «Umicore S. A.» (Бельгия, до 2001 г. — «Union Minière»), производящая 100–115 т/год селена, что составляет 10–14 % от всего объема его выпуска в мире.

Фирма «Retorte GmbH» (Германия, дочернее предприятие медеплавильной компании «Norddeutsche Affiniere AG») также производит селен. Компания «Tradium GmbH» (Германия) с 2000 г. вступила в права преемника бельгийского предприятия «Savi Allows» и перерабатывает селен. В целом доля предприятий Германии в мировом производстве селена оценивается в 7 %. Английская фирма «Mining and Chemical Products Ltd.» также является крупным производителем селена.

В США производители меди (Rio Tinto и др.) направляют медеелектролитные шламы для переработки на азиатские предприятия, и только фирма «ASARCO» выпускает селен самостоятельно.

4.2. Производители теллура

Мировым лидером в производстве теллура является Канада. На долю компании Noranda Inc. приходится 14–15 % его мирового производства. Лидером производства теллура на европейском рынке является бельгийская компания «Umicore S. A.» В Европе имеется значительное количество компаний, занятых выпуском теллура: «Retorte GmbH», «Tradium GmbH» (Германия), «Mining & Chemical Products» (Великобритания).

Япония производит около 10 % теллура и является его крупнейшим потребителем в химической и металлургической промышленности. В США теллур выпускается компанией «ASARCO Inc» — 8–9 % мирового производства. Значимым игроком на мировом рынке являются перуанские компании, их доля составляет около 6 %. В России теллур производят «Норильский никель» (3–5 т в год) и Уральская горно-металлургическая компания (25–28 т в год).

Теллур, селен содержащие полупродукты получают также и в процессе комплексной переработки свинцово-цинковых концентратов.

Глава 5. Динамика цен на селен и теллур

5.1. Селен

До середины прошлого века цены на селен колебались в диапазоне 2–6 долл./кг. В начале 1950-х годов они выросли — в связи с возросшим его использованием при производстве полупроводниковых изделий. С середины 1960-х годов к областям применения селена добавились выпрямители и копировальная техника, что сопровождалось повышением цен до 35–40 долл./кг. В середине-конце 1990-х годов мировые цены на селен достигли своего исторического минимума — около 5 долл./кг. Это было вызвано самым значительным за всю историю падением спроса и соответственно цен на медь осенью 1997 г., связанным с «азиатским» кризисом. Поскольку в те же годы происходили массированные продажи селена из стран бывшего СССР, то в целом предложение селена оставалось избыточным. Снижение цен привело к консервации в мире целого ряда производств меди и соответственно селена. Кризис избыточного предложения закончился в 1998–1999 гг., и цены начали медленно расти. С 2004 г. наблюдается их стремительный взлет с достижением в 2005 г. нового исторического максимума — 80–120 долл./кг. В настоящее время цены на селен подвержены влиянию факторов мирового экономического кризиса, в результате чего снижаются. На конец 2013 года стоимость селена на мировом рынке составляла около 60 долл. за килограмм.

5.2. Теллур

До 50-х годов прошлого века цены на теллур составляли около 3 долл./кг. В основном теллур использовали как добавку в свинец для улучшения прочностных и коррозионных характеристик, а также в резину для увеличения износостойкости. В то же время предложение теллура на рынке было достаточным и даже избыточным. Начиная с 1959 г., цены на теллур увеличились до 7–8 долл./кг — в связи с ростом его потребления при изготовлении термоэлектрических приборов и особенно использовании теллура для легирования инструментальных сталей, что стало с тех пор основной сферой его применения. В 1960–1970 гг. цены стабилизировались на уровне 13–14 долл./кг. С начала 1970-х годов теллур стал широко востребован и для производства катализаторов. Это совпало с периодом спада медной промышленности и соответственно со снижением выпуска теллура, что привело к повышению цен до 35–40 долл./кг.

Спад в металлургической промышленности в начале 1980-х годов обусловил уменьшение спроса на теллур и резкое падение на него цен. Сле-

дующий их скачок произошел в начале 1987 г. благодаря росту потребности в инструментальных сталях в сочетании с вновь сократившимся к тому времени объемом выпуска Те. В 1988–1989 гг. цена на Те достигла максимума: ≈ 77 долл./кг. Эта ситуация продлилась до середины 1990-х годов, после чего, благодаря увеличению выпуска теллура, возникло его избыточное предложение и цены на него начали снижаться.

Кризис избыточного предложения завершился в 1999–2000 гг. Цены на теллур вновь стали медленно подниматься. С середины 2004 г. наблюдается их стремительный рост, превысивший в 2005 максимум 1980-х годов и достигший 160–180 долл./кг. Как и селен, спрос на теллур в настоящее время снижается, соответственно снижаются и цены. Стоимость теллура в 2013 году составила около 100 долл. за килограмм.

Селен и теллур тесно связаны с пирометаллургическим производством меди, поэтому цены на них, помимо положения в потребляющих отраслях, зависят от масштабов производства меди. Большинство новых, более эффективных технологий, которые приходят на смену медеплавильным и медерафинировочным предприятиям, — гидрометаллургические переделы (яркий пример — кучное и подземное выщелачивание). Возрастает доля производства меди из вторичного сырья. Таким образом, предложение селена и теллура на фоне увеличения спроса на редкие металлы будет снижаться, что позволяет рассчитывать на высокий уровень цен на селен и теллур в долгосрочной перспективе.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные отрасли — потребители селена и теллура.
2. Какие аспекты оказывают наибольшее влияние на стоимость селена и теллура на мировом рынке?
3. Каковы долгосрочные перспективы рынка селена и теллура?
4. Сопоставьте свойства селена и теллура

РАЗДЕЛ 2. Основные свойства селена и теллура

Глава 1. Модификации селена и теллура

Селен известен своими аллотропными модификациями, многообразие которых обусловлено относительно легкой изменяемостью его молекулы с изменением внешних условий. Существует аморфный селен (порошкообразный, стекловидный и коллоидный), кристаллический моноклинный (красный α -селен, темно-красный β -селен) и кристаллический гексагональный — серый.

Аморфный красный порошкообразный селен образуется при восстановлении селенистой кислоты при помощи некоторых восстановителей на холоду или при быстром охлаждении паров селена. Такой селен после взмучивания в воде не оседает в течение нескольких часов. Аморфная модификация селена может образоваться при разбавлении водой серной кислоты с растворенным в ней селеном. Окраска образующегося тонкого порошка колеблется между ярко-красной и черно-красной. При нагревании он становится клейким и при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ темнеет и размягчается. Плотность аморфного селена при $4\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $4,26\text{--}4,28\text{ г/см}^3$. Молекула аморфного черного селена состоит примерно из 100 атомов, образующих цепочки, расположенные в отличие от кристаллического селена беспорядочно и на большем расстоянии друг от друга. Аморфный селен выше точки размягчения и до температуры кипения обладает высокой вязкостью, обусловленной, предположительно, существованием полимерных цепочек селена. Под действием катализаторов, например йода, аморфный селен весьма легко кристаллизуется.

Стекловидный аморфный селен представляет собой хрупкое вещество со стеклянным блеском и раковистым изломом почти черного цвета. Плотность его при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $4,27\text{--}4,28\text{ г/см}^3$, при измельчении — превращается в темный порошок. Такой селен получается при нагревании одной из форм селена, например аморфного, до температуры $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением. При этом селен остается жидким значительно ниже точки плавления и при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приобретает консистенцию стекла. Для такого селена также характерно отсутствие определенной темпера-

туры плавления: размягчение стекловидного селена начинается уже при 50 °С, разжижение — при 100 °С, и при 250 °С он уже находится в жидком состоянии. Интересно, что в небольшом интервале температуры, 70–73 °С, селен обладает высокой эластичностью и не обнаруживает свойств стеклообразной формы.

Коллоидный аморфный селен может быть получен, как уже упоминалось, при восстановлении раствора селенистой кислоты. В ходе восстановления раствор становится сначала желтым, затем быстро переходит в оранжевый и, наконец, в кроваво-красный.

Кристаллические модификации селена представлены моноклинным и гексагональным селеном. Первый образуется из красного аморфного селена при его кипячении в сероуглероде, в результате чего образуется светло-оранжевая жидкость с зеленоватым оттенком. При медленном испарении этой жидкости образуется красный кристаллический моноклинный селен, существующий в двух модификациях: красный или оранжево-красный α -селен с температурой плавления 170 °С, плотностью 4,46 г/см³ и темно-красный β -селен, температура плавления которого 180 °С, плотность — 4,50 г/см³. Последний образуется из α -селена при медленном нагревании последнего. Температура превращения 110–120 °С. Гексагональный кристаллический селен формируется из других форм селена, например аморфной стекловидной. Для получения кристаллического гексагонального селена стекловидный селен нагревают до расплавления, затем медленно охлаждают до 180–210 °С и выдерживают при этой температуре некоторое время. В результате этих операций и получается кристаллический гексагональный селен. Скорость превращения одной модификации селена в другую зависит от температуры. Установлено также, что стекловидный селен при 28 °С медленно превращается в кристаллический моноклинный, при 43 °С — в гексагональный, а в интервале этих температур — в смесь указанных кристаллических форм. Переход моноклинного селена в гексагональный полностью завершается при 120 °С в течение 1 часа, а при температуре 65 °С данный процесс длится свыше 17 суток.

Известно существование двух форм теллура: кристаллической и аморфной. Первая образуется при охлаждении паров теллура, вторая — при восстановлении теллуровой кислоты сильным восстановителем, например гидразином. Аморфный теллур — тонкодисперсный черный порошок, при нагревании переходит в кристаллическую форму с выделением тепла. По сравнению с кристаллическим аморфный теллур сравнительно легко окисляется кислородом воздуха.

Глава 2. Механические и энергетические свойства селена и его соединений

Селен при нормальной температуре хрупок, однако выше 60 °С он становится пластичным. Твердость гексагонального селена составляет 735,498 МН/м² по Бринеллю. Имеются данные, что при увеличении давления до 980665 МН/м² удельный объем гексагонального селена относительно быстро уменьшается.

Температура плавления гексагонального селена, по различным данным, составляет от 217 до 220 °С, теплота плавления составляет 69,6 Дж/г. Температура кипения селена находится в пределах 680–688 °С. Теплота парообразования расплавленного селена составляет 86,25 кДж/моль, теплота сублимации равна 918,8 Дж/г. Теплота превращения стекловидной модификации селена в гексагональную равна 56,5 кДж/г при 130 °С и 68,7 кДж/г при 217 °С. Теплота превращения красного кристаллического селена в гексагональный при температуре 150 °С равна 9,2 кДж/г.

Средняя удельная теплоемкость стекловидного селена при 22–53 °С равна 0,46 Дж/(кг×°С), красного кристаллического селена при 15–75 °С — 0,343 Дж/(кг×°С), гексагонального при 15–75 °С — 0,352 Дж/(кг×°С), а при 0–217 °С — 0,339 Дж/(кг×°С). Зависимость атомной теплоемкости селена от температуры (до 490 °С) описывается уравнением $c_p = 4,53 + 5,50 \times 10^{-3} T$. Гексагональный селен обладает теплоемкостью, равной при 98°K — 0,314 Дж/(кг×°С), при 153,8°K — 0,3802 Дж/(кг×°С).

Теплопроводность стекловидного селена при 25 °С находится в пределах 0,1227–0,1373 Вт/(м×°С), красного кристаллического при той же температуре 0,2931–0,7662 Вт/(м×°С). Теплопроводность селена увеличивается с увеличением температуры приготовления образцов.

Глава 3. Полупроводниковые свойства селена

Селен, благодаря своему промежуточному положению между металлами и неметаллами, известен как полупроводниковый материал с характерными особенностями. Гексагональный селен обладает анизотропией электрических свойств. Его проводимость и подвижность вдоль направления цепочки атомов в 5 раз больше, чем в перпендикулярном направлении. При обыкновенной температуре гексагональный селен плохо проводит электрический ток, но при 200 °С он становится проводником, следовательно, его температурный коэффициент электросопротивления отрицателен. Удель-

ное сопротивление гексагонального селена составляет 10^4 – 10^6 Ом×см, моноклинного 10^7 – 10^8 Ом×см. Работа выхода электронов равна 4,89 эВ.

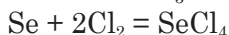
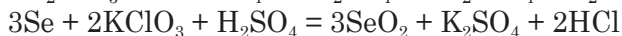
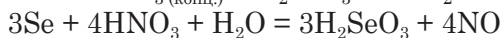
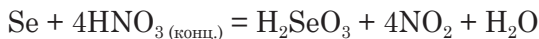
Важным полупроводниковым свойством селена является фотопроводимость. В темноте селен очень слабо проводит электрический ток, но на свету проводимость увеличивается примерно в 1000 раз. То есть, под действием электромагнитного излучения происходит ослабление связи электрона с атомом и его отделение в окружающее внешнее пространство и, как следствие, возникновение электропроводности. Подобный эффект под действием коротковолнового излучения известен у металлов, однако только у селена фотопроводимость возникает под действием видимого спектра. При освещении селена главное воздействие оказывают красные лучи. Фотопроводимость селена сохраняется и в расплавленном состоянии. На электропроводность и светочувствительность селена отрицательно влияет присутствие в нем сурьмы и теллура.

Светочувствительность селена используется для устройства селеновых мостиков, с помощью которых колебания света превращаются в электрические колебания, что позволяет создавать различные приборы, используемые в телевидении, фотометрических измерениях и т. п.

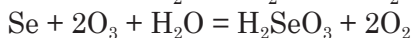
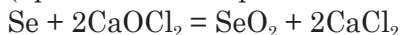
Глава 4. Химические свойства селена

Селен в виде простого вещества и в соединениях с другими элементами, может проявлять следующие степени окисления, помимо нулевой: -2 (Na_2Se , H_2Se); $+1$ (Se_2Cl_2); $+2$ (SeCl_2); $+4$ (SeO_2 , Na_2SeO_3); $+6$ (Na_2SeO_4). Наиболее энергично селен реагирует с фтором и хлором, образуя соответствующие галогениды. С кислородом селен образует соединения состава SeO , SeO_2 , Se_2O_5 , SeO_3 и, предположительно, Se_2O_3 и Se_3O_4 . Из них наиболее устойчив диоксид SeO_2 . С водородом селен вступает в реакцию при нагревании выше 200°C , образуя селеноводород H_2Se . При сплавлении со многими металлами селен образует соответствующие селениды. При нагревании с углем селен образует селеноуглерод CSe_2 . При соответствующих условиях селен также взаимодействует с серой, азотом, фосфором и т. д.

Кристаллический селен с водой не взаимодействует даже при сильном нагреве, тогда как аморфный селен вступает с ней в реакцию. Разбавленные серная и соляная кислоты на селен не действуют. «Царская водка» (смесь азотной и соляной кислот) окисляет селен до селенистой кислоты. Под действием сильных окислителей, таких как азотная кислота, концентрированная серная кислота, бихромат калия, перманганат, бертолетова соль, хлор и хлорная известь, селен окисляется.



(при избытке хлора Se окисляется до степени окисления +6)



В водной среде при слабощелочной реакции селен, подобно сере, подвергается диспропорционированию:

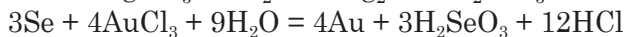


Таким же образом, в щелочи селен растворяется с образованием селенитов и селенидов:

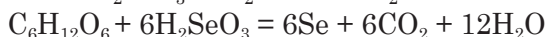
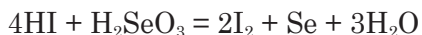


Данная реакция, будучи обратимой, сдвигается вправо только при наличии большого количества гидроксид-ионов. Разбавление или подкисление раствора приводит к возникновению обратной реакции. Протеканию прямой реакции также способствует повышение температуры.

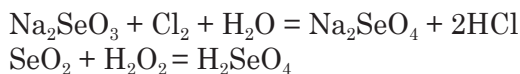
Водные растворы солей серебра и золота реагируют с селеном:



Селенистая кислота, ее соли и диоксид селена, как правило, проявляют окислительные свойства:



однако в присутствии сильных окислителей могут быть окислены с образованием ионов Se (VI):



Соединения селена (VI) обладают окислительными свойствами, однако они менее активны, и восстанавливаются значительно труднее, чем, например, галогенид-ионы:



Глава 5. Физические свойства теллура

Плотность кристаллического теллура при нормальной температуре составляет 6,24–6,33 г/см³, аморфного — 5,85–6,15 г/см³.

Температура плавления теллура равна 449,5–452 °С, температура кипения около 1000 °С. Теплота плавления составляет 133,9 кДж/г, испарения при температуре кипения — 447,98 кДж/г, а при 627 °С она равна 99,65 кДж/моль.

Пары теллура имеют желто-золотистый цвет, состоят преимущественно из двухатомных молекул теллура Te₂, которые при 1800 °С диссоциируют на одноатомные молекулы.

Кристаллический теллур при обыкновенной температуре хрупок и может быть истолчен в порошок. При более высокой температуре становится пластичным и даже склонен к прессованию. У теллура резко выражена анизотропия кристаллов, проявляемая в различии механических свойств по разным кристаллографическим осям.

Теплопроводность теллура очень низка, при нормальной температуре она составляет 6 Вт/(м×°С), что составляет примерно 1,5% от теплопроводности серебра. С увеличением температуры в интервале 90–145 °С теплопроводность увеличивается, затем, в интервале 145–200 °С, уменьшается. ННН

Удельная теплоемкость кристаллического теллура составляет 0,204 Дж/(г×°С), аморфного 0,209 Дж/(г×°С). Температурная зависимость атомной теплоемкости теллура выражается уравнением $c_p = 5,19 + 2,50 \times 10^{-3} T$.

Удельное электросопротивление монокристаллов теллура в направлении, перпендикулярном главной оси, составляет при нормальной температуре 0,154 Ом×см, а в параллельном оно равно 0,56 Ом×см. Электросопротивление теллура, в отличие от селена, к воздействию света малочувствительна. Сопротивление теллура можно изменять при легировании его сурьмой.

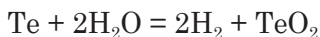
Что касается полупроводниковых свойств теллура, то он имеет более узкую запрещенную зону (0,34 эВ), чем селен (1,6 эВ).

Глава 6. Химические свойства теллура

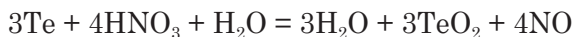
По химическим свойствам теллур похож на селен, но его металлические свойства более выражены. Теллур может проявлять следующие степени окисления: 0 (Te); -1 (Na_2Te_2); -2 (Na_2Te); $+2$ (TeO); $+4$ (TeO_2); $+6$ (TeO_3). Из кислородных соединений теллура наиболее устойчивы соединения теллура (IV) — диоксид и соответствующие кислота и соль.

При комнатной температуре теллур стоек по отношению к воздуху и кислороду, при нагревании горит синим пламенем с зеленоватой каемкой, переходя в диоксид. В тонкодисперсном состоянии и присутствии влаги теллур окисляется и при обычной температуре.

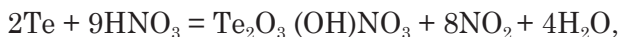
При нагревании со многими металлами теллур образует соответствующие теллуриды, например Na_2Te , Ag_2Te , MgTe , Al_2Te_3 , Cu_2Te , AuTe_2 . Элементный теллур при $100\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$, а свежесозаженный и при $50\text{ }^\circ\text{C}$ реагирует с водой:



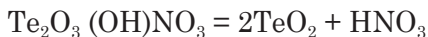
Теллур, в отличие от серы, не растворяется в сероуглероде. В разбавленной соляной кислоте при обычных условиях теллур растворяется очень медленно. В азотной кислоте теллур окисляется, при этом образуется диоксид теллура



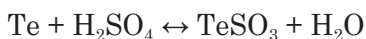
Возможно образование в качестве промежуточного соединения основной азотнокислой соли теллура



которая в горячей воде подвергается гидролизу



Растворяясь в концентрированной серной кислоте, теллур образует сульфит, окрашивая раствор в красный цвет:



Данная реакция обратима при разбавлении водой. При температуре $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ теллур с концентрированной серной кислотой реагирует с образованием окисульфата

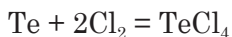


Полученная соль разлагается при 500° С и гидролизуется в горячей воде. В концентрированных щелочах теллур, подобно селену, растворяется по реакции диспропорционирования

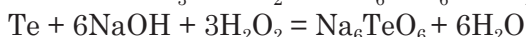


При нагревании равновесие этой реакции смещается вправо, при охлаждении — в сторону исходных продуктов.

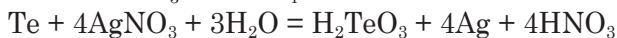
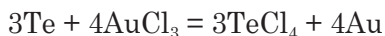
Теллур окисляется при взаимодействии с хлором и бромом



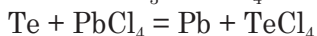
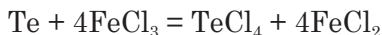
Сильными окислителями, такими как HClO_3 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, элементный теллур (IV) окисляется до ионов теллура (VI)



Соединения теллура (VI) проявляют окислительные свойства, восстанавливаясь при этом до иона теллура (IV) или до элементарного теллура. В реакции с растворами солей серебра и золота теллур выступает в роли восстановителя



Другие характерные реакции, в которых теллур проявляет восстановительные свойства:

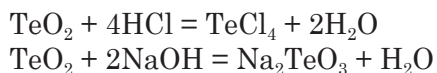


Теллур способен проявлять роль окислителя, восстанавливаясь при этом до отрицательных степеней окисления.

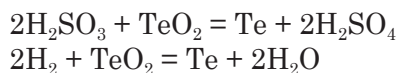


Диоксид теллура образуется при высыхании осадка гидроксида теллура при комнатной температуре, образуя белое негигроскопичное кристалли-

ческое вещество. Температура плавления TeO_2 равна 733°C . Диоксид теллура плохо растворяется в воде, несмотря на то, что является кислотным ангидридом. Растворяется в разбавленной и концентрированной соляной кислоте и в растворах щелочей:



Диоксид теллура и его производные сравнительно легко восстанавливаются:



Контрольные вопросы

1. Назовите известные аллотропные модификации селена. В чем их различие?
2. В чем уникальность селена как полупроводникового материала?
3. Назовите основные степени окисления селена и теллура и характерные химические соединения, характерные для каждой.
4. Составьте уравнения химических реакций, подтверждающие окислительные и восстановительные свойства соединений селена.
5. Какими способами можно перевести селен и теллур в раствор?
6. Предложите соединения, в форме которых возможно разделение селена и теллура в водной среде, в расплаве.

РАЗДЕЛ 3. Поведение селена и теллура в цикле производства меди

Глава 1. Формы селена и теллура в рудах

Селен и теллур — типичные представители группы редких и рассеянных элементов. Содержание селена в земной коре $1,4 \times 10^{-5} \%$, теллура — приблизительно в 50 раз меньше. Первые работы по геохимии селена и теллура наметили своеобразную картину поведения этих элементов при формировании и окислении сульфидных месторождений. Будучи химическими аналогами серы, оба элемента присутствуют во всех сульфидных месторождениях. Соотношение между серой, селеном и теллуrom в сульфидных месторождениях составляет в среднем 290000: 5:1, для колчеданных месторождений оно равно 10000:1,2:1.

В процессе окисления сульфидных месторождений селен и теллур, в отличие от серы, не переходят в водную фазу. Селенаты восстанавливаются значительно легче сульфатов, поэтому часть селена выделяется в самородном виде, в котором селен и обнаруживается в зоне окисления сульфидных месторождений. Некоторые теллуриды обладают устойчивостью при выветривании и встречаются в зоне окисления в неизменном виде, например, в золоторудных месторождениях. В процессе формирования руд образующиеся теллуриды и телураты легко сорбируются оксидами железа и, в основном, остаются в рассеянном состоянии в зоне «железных шляп».

Ввиду низкого содержания, изоморфизма с серой и тесного срастания собственных минералов с сульфидами селен и теллур, за редчайшим исключением, не образуют собственных месторождений и могут быть извлечены лишь при комплексном использовании различных видов сульфидного сырья.

Известен ряд возрастающего геохимического сродства некоторых элементов к селену и теллуру. Следует отметить, что большинство минералов селена и теллура образуются в гидротермальных процессах, в которых существенно влияние комплексообразования, высокой концентрации солей, высоких температуры и давления. Действие этих факторов сказываются и на исходных веществах, и на продуктах обменной реакции. Между тем,

основная часть селена и значительное количество теллура представлены изоморфными примесями в сульфидах и эмульсионной вкрапленностью — результат распада твердых растворов. Соответственно, поведение их при обогащении на головных операциях металлургического передела будет определяться в значительной мере их изоморфными формами.

Медно-никелевые руды Заполярья принадлежат к магматическому типу. Основные минералы — пирротин, халькопирит и пентландит. В первую очередь кристаллизуется пирротин (с никелем в твердом растворе) и пентландит, а во вторую — халькопирит. Температурный интервал кристаллизации сульфидов от 600 до 450 °С. При кристаллизации расплавов степень вхождения селена и теллура в решетку сульфидов зависит от типов соответствующих псевдобинарных систем Me_nS_m — Me_nX_m в области, близкой к 100 % Me_nS_m . Если при наличии изоморфизма вхождение редкого халькогена в решетку сульфида повышает температуру плавления последнего, твердая фаза обогащается, а расплав обедняется селеном (теллуrom); если же вхождение халькогена в решетку сульфида понижает температуру плавления сульфида, то он будет концентрироваться в остаточном расплаве и выделяться на конечных стадиях кристаллизации.

Глава 2. Распределение селена и теллура между продуктами флотации сульфидных руд

Основная форма селена в медных рудах — изоморфное замещение серы в сульфидах. Теллур, помимо изоморфных форм, образует самостоятельные минералы. Как показали исследования Ленинградского горного института, при коллективной флотации медно-никелевых руд селен извлекается с несколько большей, а теллур в несколько меньшей степени, чем сера. Известно, что потери сульфидов в хвостах происходят преимущественно за счет пирротина, чем и объясняется несколько большее извлечение в концентрат селена по сравнению с серой. Повышенные потери теллура в хвостах флотации обусловлены, по-видимому, специфическими свойствами минералов теллура.

Согласно геохимическим исследованиям, в колчеданных медно-цинковых рудах Урала селен представлен только изоморфной примесью к сульфидам; теллур образует самостоятельные минералы — алтаит $PbTe$, тетрадимит Bi_2Te_2S , калаверит $AuTe_2$, гессит Ag_2Te в виде микроскопических выделений. Содержание селена и теллура возрастает в ряду «сфалерит — пирит — халькопирит». Характерным для руд этого типа является повышенное содержание теллура: в медно-никелевых рудах соотношение

Te:Se = 1:(5–10). В то время, как в колчеданных рудах оно составляет от 1:3 до 1:1 и 1,5:1, а в отдельных случаях даже выше.

При селективной флотации сплошных сульфидных медно-цинковых руд в медный концентрат извлекается лишь 13–26 % селена и 2–32 % теллура. При селективном выделении из этих руд цинкового концентрата ввиду его незначительного выхода (0,45–1,78 %) извлечение в него редких элементов невелико, тем более, что, как показано выше, сфалерит беднее селеном и теллуrom, чем пирит и халькопирит. Основная масса обоих элементов переходит в хвосты флотации. Содержание селена и теллура в медных минералах несколько выше, чем в пирите, но большой выход хвостов предопределяет подобную картину распределения. Концентрируясь в пиритных хвостах, селен и теллур из этих руд поступает, в основном, в сернокислотное производство.

Несмотря на наличие собственных теллуrowых минералов, его поведение при селекции похоже на поведение селена, теллур лишь несколько в большей степени, чем селен, следует за медными минералами.

В полиметаллических свинцово-цинковых рудах селен представлен частично изоморфной примесью в сульфидах и в меньшей степени самостоятельными минералами. Теллур представлен преимущественно самостоятельными минералами. Сфалерит беднее галенита и висмутита селеном и, особенно, теллуrom.

Переход селена и теллура в хвосты на различных обогатительных фабриках колеблется от 20 % до более 80 %. Такое различие определяется, по-видимому, разнообразием количественного минералогического состава руд разных месторождений: содержанием пирита в хвостах, соотношением галенита и сфалерита, и т. п.. Содержание редких халькогенов в свинцовом концентрате значительно выше, чем в цинковом.

Глава 3. Формы и распределение селена и теллура в продуктах пирометаллургического передела

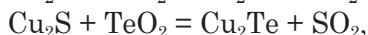
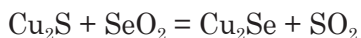
Халькогены, в том числе селен и теллур, и их оксиды, имеют весьма высокую упругость паров, поэтому наблюдается значительное их улетучивание при высокотемпературной обработке концентрата.

3.1. Процессы, не сопровождающиеся плавлением

Вероятность образования летучих форм селена и теллура зависит от реальных условий обжига и характера исходного материала. Результаты лабораторных опытов показали, что окислительный обжиг сопровождается

улетучиванием селена и теллура, причем выгорание серы предшествует выгоранию этих элементов. Существенное улетучивание селена наблюдается после удаления основной массы серы и определяется ее остаточным содержанием. Те же закономерности справедливы для теллура, но при более высокой температуре, порядка 900–1000 °С и выше.

Защитная роль серы связана с протеканием обменных реакций



возможность которых подтверждается высокими отрицательными значениями изобарно-изотермических потенциалов.

Многие природные сульфиды при обжиге подвергаются термической диссоциации. Диссоциация пирита и ковеллина сопровождается отщеплением 50 % серы, халькопирита — 25 % серы, пирротина — до 10–12 % серы, сфалерит и галенит вовсе не диссоциируют. При частичном обжиге сульфидных концентратов, несмотря на высокое содержание остаточной серы в обожженном продукте, улетучивание редких халькогенов значительно. При обжиге медного концентрата в печи кипящего слоя переход селена в газовую фазу составляет 45–60 %. Еще большее улетучивание селена и теллура наблюдается при обжиге пиритного концентрата. Так, обжиг в многоподовой печи при остаточном содержании серы в огарке 1–2 % сопровождается улетучиванием 84 % селена и 95 % теллура. Иначе говоря, диссоциация способствует повышенному улетучиванию данных элементов. Это объясняется тем, что для соответствующих халькогенидов металлов энергия их образования неизменно убывает в ряду «теллуриды — селениды — сульфиды». Поэтому при термической диссоциации селен и, особенно, теллур должны переходить в газовую фазу преимущественно перед серой. Продукты диссоциации, окисляясь, могут вторично в той или иной степени взаимодействовать с сульфидами по указанным выше реакциям, вновь переходя из газовой фазы в огарок. Формы селена и теллура в огарке зависят от температуры обжига. При низкотемпературном обжиге возможно образование селенитов и теллуритов, при высокотемпературном обжиге (более 750 °С) преобладают халькогениды.

3.2. Процессы, сопровождающиеся образованием жидких фаз

Все закономерности, отмеченные для процессов обжига, справедливы и для процессов плавки руд и концентратов. Руднотермическая плавка на штейн в условиях низкой десульфуризации медно-никелевых руд и концентратов сопровождается малым улетучиванием редких халькогенов: от 2 до 7 % селена и от 14 до 17 % теллура. То же наблюдается и при

отражательной плавке смеси пиритного и халькопиритового медного концентрата флотации фاینштейна. Напротив, медно-серная плавка обеспечивает извлечение основной массы селена и теллура в газовую фазу, вследствие чего наблюдается высокое их содержание в газовой сере (0,03–0,05 Se и 0,02–0,04 Te).

Шахтная плавка рудного никелевого агломерата с повышенным расходом кокса, применявшаяся ранее на Норильском комбинате, характеризовалась улетучиванием 20 % селена и 40 % теллура. Рудный никелевый агломерат содержал мало термически диссоциирующих сульфидов. Для шахтной плавки богатых пиритом кусковых медных руд характерна относительно большая степень возгонки редких халькогенов, особенно теллура. В газы и пыль при шахтной плавке на Карабашском медеплавильном заводе переходило до 60 % селена и 65 % теллура.

Особенно велика степень улетучивания селена и теллура в интенсивных процессах плавки во взвешенном состоянии на кислородном дутье и циклонной плавке, соответственно 60–70 и 90 %.

Убедительным примером «защитной» роли сульфида служит процесс конвертирования. При переработке медно-никелевого штейна на фاینштейн и первом периоде конвертирования выгорание селена и теллура происходит в значительно меньшей степени, чем серы, и то лишь вследствие неравновесности системы из-за малой продолжительности контакта газовой фазы с сульфидным расплавом. В идеальном случае при постоянной глубине ванны сульфидного расплава и равномерной подаче воздуха степень выгорания редких халькогенов определялась бы только длительностью продувки, которая, в свою очередь, зависит от состава исходного штейна.

Как показали расчеты, потери селена и теллура в газовую фазу при конвертировании фاینштейна (белого матта) определяются содержанием суммы меди и никеля в штейне, пропорциональны продолжительности процесса и удовлетворительно описываются зависимостью $y=40-0,015a\varepsilon$, где a — суммарное содержание меди и никеля в штейне, %; ε — их извлечение в фاینштейн, %.

Степень улетучивания селена и теллура во втором периоде конвертирования медных штейнов зависит от остаточного содержания серы в расплаве, поскольку исчезновение сульфидной фазы исключает «защитное» действие сульфидов. Второй период конвертирования штейнов на уральских медеплавильных заводах сопровождается улетучиванием 1–2 % селена (остаточное содержание серы в расплаве 0,12–0,15 %), в то время как при втором периоде конвертирования медного-никелевого штейна возгоняется до 12–17 % этих элементов, поскольку удаление никеля в шлаки связано со значительным передувом ванны металла, вследствие чего остаточное содержание серы в меди становится соизмеримым с содержанием селена и теллура и составляет от «следов» до 0,03 %.

При сосуществовании расплавов металлической меди и сульфида меди селен и теллур концентрируются в сульфидной фазе. При продувке медно-никелевого штейна формируется металлизированная магнитная фаза фанштейна. В нее, по данным И. Н. Масленицкого, селен и теллур извлекаются в небольшой степени, пропорционально содержанию увлеченных сульфидов.

Потери селена и теллура со шлаками пропорциональны потерям основных металлов и являются следствием механического запутывания в шлаках частиц металла или штейна.

Конечные стадии пирометаллургического передела связаны с относительно небольшими потерями редких элементов. Так, например, при огневом рафинировании меди степень улетучивания селена и теллура не превышает 10–12%. При огневом рафинировании меди не достигается заметного удаления халькогенов; лишь при наведении щелочных шлаков удалось перевести в них значительные количества этих элементов.

Зная содержание основных металлов в продуктах передела и их выход, можно количественно оценивать поведение редких халькогенов при конвертировании, флотации фанштейнов и их извлечение в шлаки различных процессов.

3.3. Особенности улавливания селена и теллура из газовой фазы

При пирометаллургической обработке сульфидных материалов, значительная часть редких халькогенов переходит в газовую фазу. Для оценки вероятности степени улавливания селена и теллура из газовой фазы полезны сведения о равновесных упругостях паров селена и теллура и их диоксидов в интервале температур 50–500 °С и соответствующие им концентрации элементов.

Концентрации селена и теллура в промышленных газах невысоки и не превышают 0,006–0,015 г/м³ Se и 0,0006 г/м³ Te. В газах обжиговых печей сернокислотного производства содержание этих элементов достигает 0,01–0,02 г/м³.

Сопоставляя эти данные с величинами равновесных концентраций селена и теллура, заметим, что они достигаются для элементного селена при температуре ниже 200 °С, для диоксида селена — при 100 °С, для элементного теллура — при 250–300 °С, а для диоксида теллура — при температуре порядка 500 °С.

В пылях медных и никелевых производств диоксид селена отсутствует: основная масса его представлена элементной формой и, частично, соединениями селена с другими элементами пыли. Восстановление диоксида селена диоксидом серы в газовой фазе протекает только при большом избытке последнего, наличии паров воды и относительно низкой темпера-

туре. Соответственно, отсутствие в пыли диоксида селена связано не только с его легкой восстановимостью, но и с относительно высокой температурой отходящих газов.

При концентрации селена и теллура в газах выше равновесной, осаждения их в пыли не всегда происходит, поскольку при конденсации паров образуются аэрозоли, особенно при невысокой концентрации этих элементов. Поэтому для улавливания возгонов редких халькогенов необходима тонкая газоочистка. Сухие электрофилтры работают при температуре 250–400 °С, поэтому пыль электрофилтров более обогащена теллуrom, чем селеном, по сравнению с исходной шихтой. Наиболее обогащены селеном тонкие пыли, собирающиеся в газоходах за электрофилтрами.

При отсутствии тонкого холодного пылеулавливания, потери селена с газами неизбежно будут весьма значительными. При наличии рукавных филтров или тонкой мокрой газоочистки, работающих при низких температурах, селен улавливается значительно полнее.

3.4. Распределение селена и теллура при переработке сульфидных руд и концентратов

При переработке медных концентратов в черновую медь извлекается не более 30–40 % селена и теллура: основная часть потерь приходится на долю пылей и возгонов. Основная часть редких элементов, теряется еще на стадии обогащения с пиритными концентратами.

Для сравнения при переработке медно-никелевых руд извлечение селена в коллективный концентрат составляет 72 %, теллура — 73,5 %. Распределение селена между медным и никелевым концентратом составляет 40 % и 60 % соответственно.

При медно-серной плавке значительное количество селена и теллура концентрировалось в получаемой попутно элементной сере и частично — в серной кислоте и в шламах сернокислотного производства.

При переработке свинцово-цинкового сырья получают не более 1 % селена и теллура в общем балансе мирового производства, что объясняется малым их содержанием в добываемых рудах месторождений США, Канады и Австралии. Для руд месторождений бывшего СССР содержание селена в свинцовых концентратах такое же, как и в медных, а теллура — даже выше. Цинковые концентраты беднее свинцовых по содержанию селена и теллура, однако из-за больших масштабов производства цинка, попутное извлечение халькогенов в цинковом производстве сохраняет промышленный интерес. Основная часть селена и теллура при переработке цинковых концентратов накапливается в тонких пылях и вельц-окислах. При переработке свинцовых концентратов около 20 % селена и теллура переходит в штейн, 40 % концентрируется в пылях агломерации и шахтной плавки,

17–20 % — в черновом свинце, 4 % селена и около 14 % теллура переходят в шлак, а при его переработке — во фьюминг-возгоны. При рафинировании свинца до 80 % селена извлекается в медные съемы; теллур концентрируется в черновом свинце и при его щелочном рафинировании переходит в плавы. При переработке полиметаллических руд, значительная часть селена передается со штейном на медные заводы. Теллур на свинцовых заводах извлекают при переработке щелочных плавов.

Некоторое количество теллура, содержится в золотых рудах и может быть извлечено при их переработке.

При производстве серной кислоты из пиритных концентратов, содержащих до 20–50 г/т селена и теллура, попутно извлекали значительные количества этих элементов. При производстве серной кислоты башенным способом из газов медеплавильного производства селен и теллур концентрируются в продукционной кислоте, из которой их извлекают по отдельным технологиям. При контактном способе селен переходит преимущественно в бедные шламы промывных башен и в значительно меньшей степени — в богатые шламы мокрых электрофильтров.

При анализе распределения селена и теллура в процессе переработки сырья цветной металлургии весьма важным является вопрос о способе улавливания и переработки пыли. На предприятиях свинцово-цинковой промышленности пыль и возгоны перерабатывают в отдельном цикле, что позволяет попутно извлекать из них редкие элементы. Технологии переработки пыли и возгонов весьма сложны и многостадийны, поэтому экономическая целесообразность их реализации обуславливается комплексностью извлечения редких металлов. В медной и медно-никелевой промышленности пыли, как правило, возвращают в цикл пирометаллургии (агломерацию, плавку). Поскольку содержание селена и теллура в пылях редко превышает сотые доли процента, обособленная их переработка с целью извлечения халькогенов экономически не оправдана.

При плавке пылей значительная часть селена и теллура с газами теряется; таким образом, оборот пыли не увеличивает их извлечение. Однако, ужесточение природоохранных требований обуславливает строительство новых и модернизации имеющихся газоочистных установок и сернокислотных цехов. Поэтому снижение потерь селена с газами в ближайшем будущем становится вполне реальным.

Контрольные вопросы

1. Какова степень перехода селена и теллура во флотационные концентраты обогатительных фабрик?
2. В каких продуктах пирометаллургического цикла получения меди концентрируются селен и теллур?
3. Какие перспективные источники получения селена и теллура вам известны. Чем обусловлена целесообразность извлечения селена и теллура из них?
4. Почему степень потерь селена и теллура зависит от эффективности технологии переработки отходящих газов металлургических агрегатов?

РАЗДЕЛ 4. Обзор способов переработки медеэлектролитного шлама

Глава 1. Известные схемы переработки шлама

Медеэлектролитные шламы, являясь многокомпонентным сырьём, содержат как «целевые» (драгметаллы и халькогены), так и «балластные» (медь, свинец, сурьма и мышьяк) компоненты. Первоначальные схемы переработки шламов включали непосредственную окислительную плавку шлама, либо плавку со свинцом с последующим купелированием и отделением благородных металлов. По мере развития техники и роста востребованности редких металлов, технология переработки шламов была усовершенствована с целью извлечения селена и теллура. В настоящее время стоит вопрос об извлечении из шламов свинца, олова и сурьмы. Схемы переработки шламов отличаются многостадийностью и включают в себя комбинацию гидро- и пирометаллургических способов обработки.

Любая из используемых технологий предусматривает на конечной стадии плавку шлама. Предварительная обработка шлама включала удаление меди — «обезмеживание». При этом происходит частичное или полное удаление из шлама теллура и сурьмы. Удаление из шлама селена проводят либо перед плавкой, либо непосредственно на плавке. При плавке переводят в шлаки свинец, олово и сурьму, драгметаллы — в сплав. Извлечение товарных селена и теллура из соответствующих полуфабрикатов осуществляют по самостоятельным технологиям.

Для окисления халькогенов в промышленной практике используют приемы высокотемпературного и низкотемпературного обжига. При высокотемпературном окислительном или при сульфатизирующем обжиге образуется летучий диоксид селена SeO_2 . При низкотемпературном окислительном обжиге-спекании образуются нелетучие, но растворимые в воде или в щелочных растворах соединения селена. Выбранный способ термической обработки определяет и способ перевода селена и теллура в раствор, а также, в значительной мере, и способ обезмеживания шлама.

Метод окислительного обжига (рис. 4.1) предполагает окисление селенидов до летучего диоксида и поглощение его в улавливающем растворе.

Обожженный материал (огарок) подвергают плавке, при которой получают серебряно-золотой сплав, силикатный шлак, оборотную пыль и содовый шлак, являющийся сырьем для производства теллура. Технологическая схема, базирующаяся на плавке необожженного шлама (рис. 4.2) отличается от обжиговой схемы тем, что окисление селена и возгонка его диоксида происходит во время плавки. Диоксид селена при этом улавливается раствором при мокрой очистке отходящих газов, которые и направляются на получение селена.

Сульфатизирующий обжиг (рис. 4.3), применяли с конца 30-х годов XX века на многих зарубежных заводах. Суть технологии заключается в термической обработке смеси шлама с концентрированной серной кислотой, в результате которой происходит окисление меди и теллура до сульфатов, которые переходят в раствор при последующем водном или кислотном выщелачивании. Селен при спекании возгоняется в виде диоксида и улавливается раствором при мокрой очистке газов спекания.

Обезмеженный кек после выщелачивания плавят аналогично огарку. Раствор, после очистки от теллура и серебра, отправляли в электролитный цех.

При спекании (рис. 4.4) обезмеженного шлама с содой происходит окисление селена и образование водорастворимых соединений — селенита и селената натрия, которые извлекаются в раствор при последующем водном выщелачивании. Получаемый остаток от водного выщелачивания подвергали плавке на серебряно-золотой сплав. Способ обеспечивал высокую степень извлечения селена и относительно невысокое количество газовых выбросов. Однако при спекании частично образовались соединения селена (VI), требующих особых условий для восстановления и осаждения из раствора.

Представленные схемы обеспечивают извлечение 90–95 % селена и 50–60 % теллура. Выбор схемы переработки шлама во многом зависит от состава шлама и масштаба производства. Представленные на рис. 4.1–4.4 схемы включают три однотипные операции: обезмеживание, обжиг (или спекание) и плавку.

Глава 2. Обезмеживание шламов

Поступающий из электролизного цеха шлам содержит от 12 до 25 % меди. В шламе с низким содержанием меди (12–15 %) основная доля меди — 80–90 % — приходится на тонкодисперсную металлическую медь. При более высоком содержании значительно возрастает доля меди в форме халькогенидов. Содержание меди в шламе зависит от параметров электролиза, качества и состава анодов. При высоком содержании примесей происходит неравномерное растворение анодов и увеличение количества анодной осыпи.

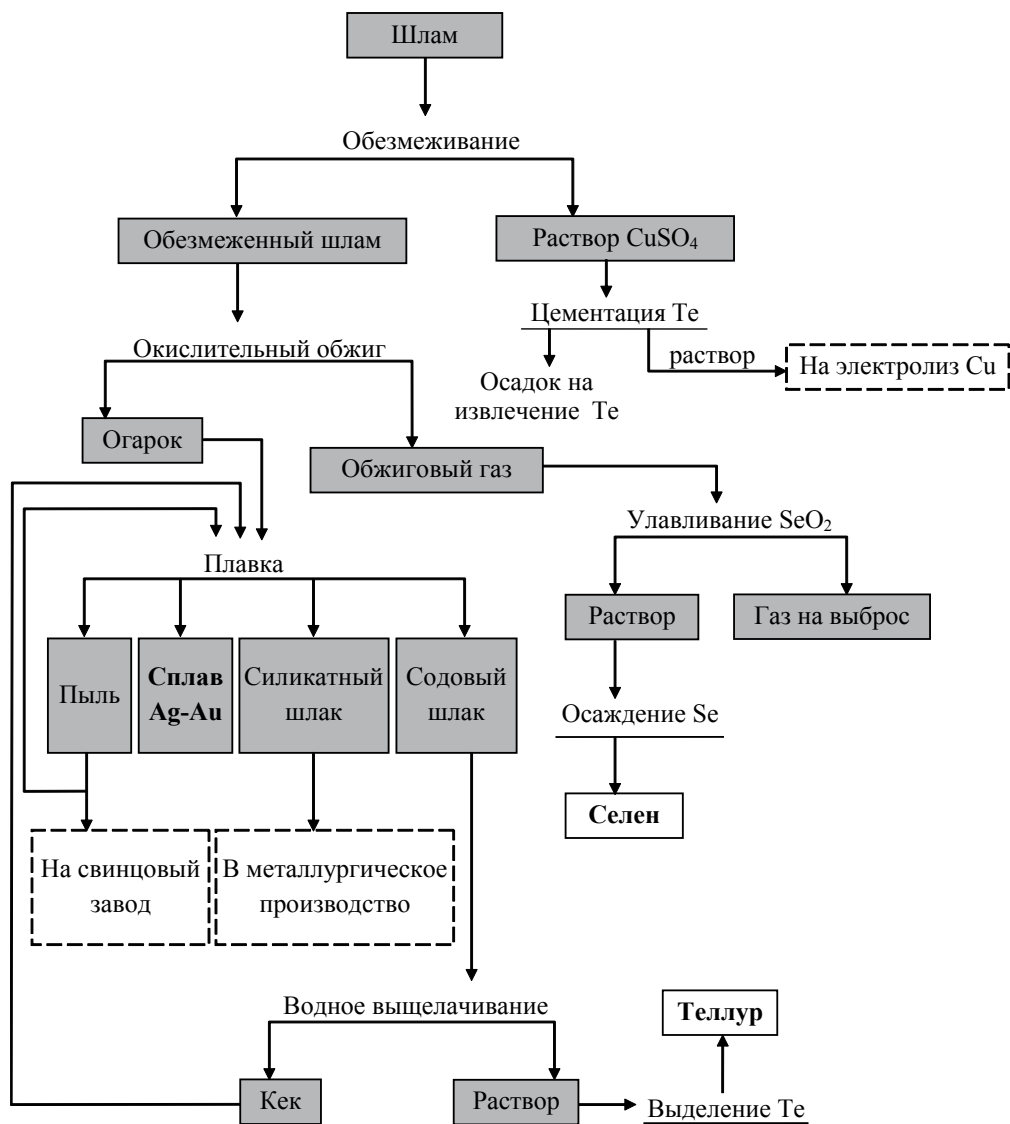


Рис. 4.1. Принципиальная технологическая схема переработки шламов методом высокотемпературного окислительного обжига

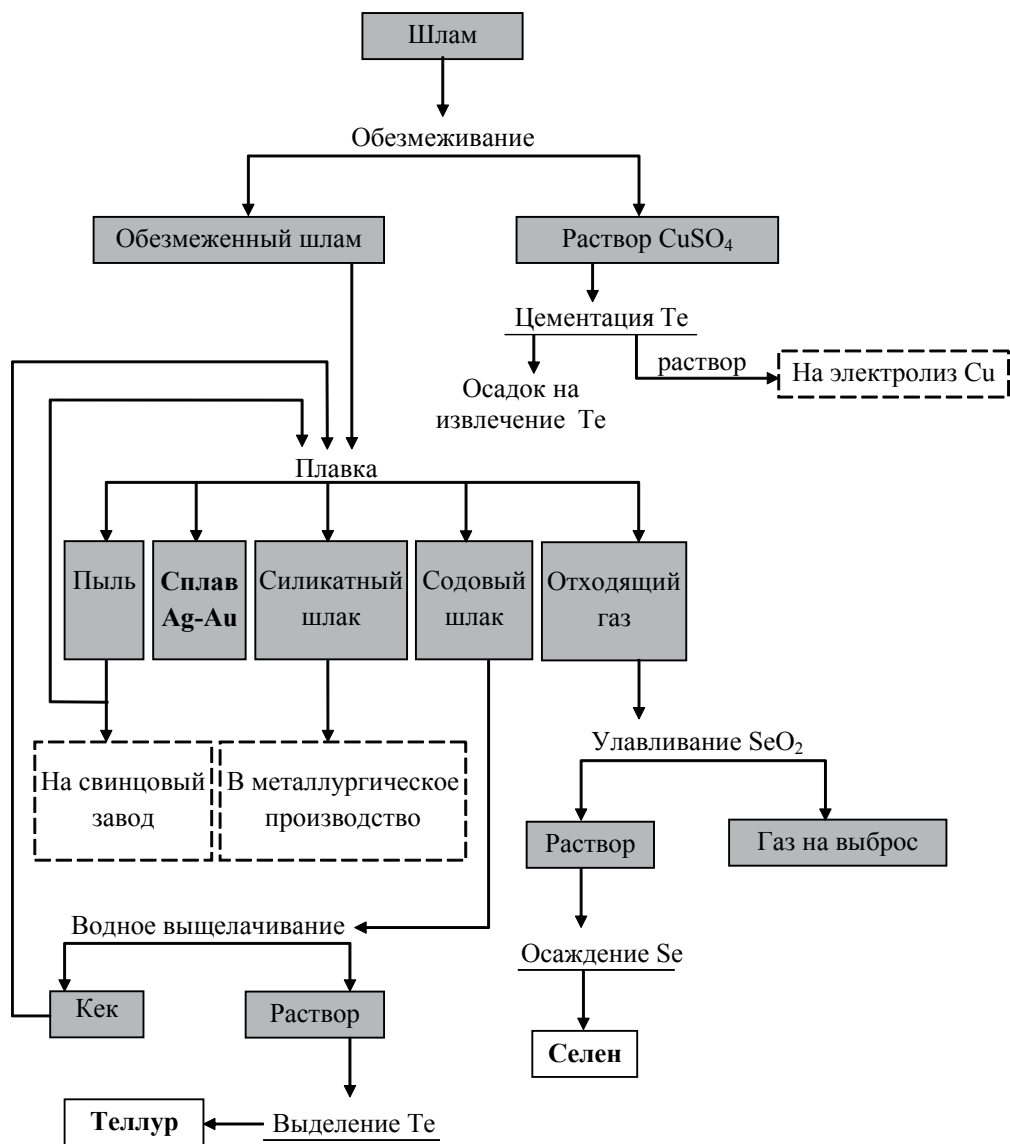


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема переработки шламов методом непосредственной плавки

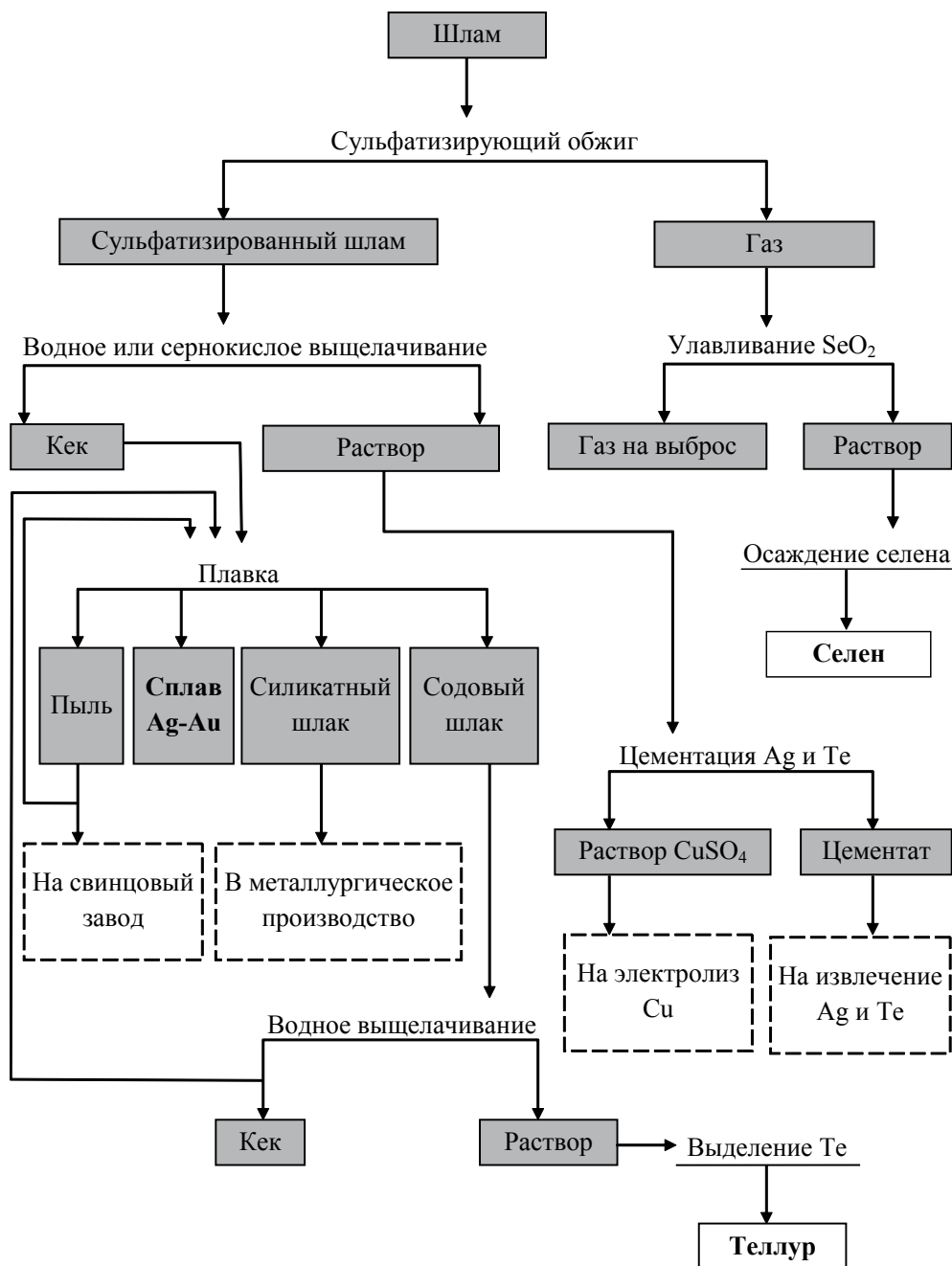


Рис. 4.3. Принципиальная технологическая схема переработки шламов методом сульфатирующего обжига

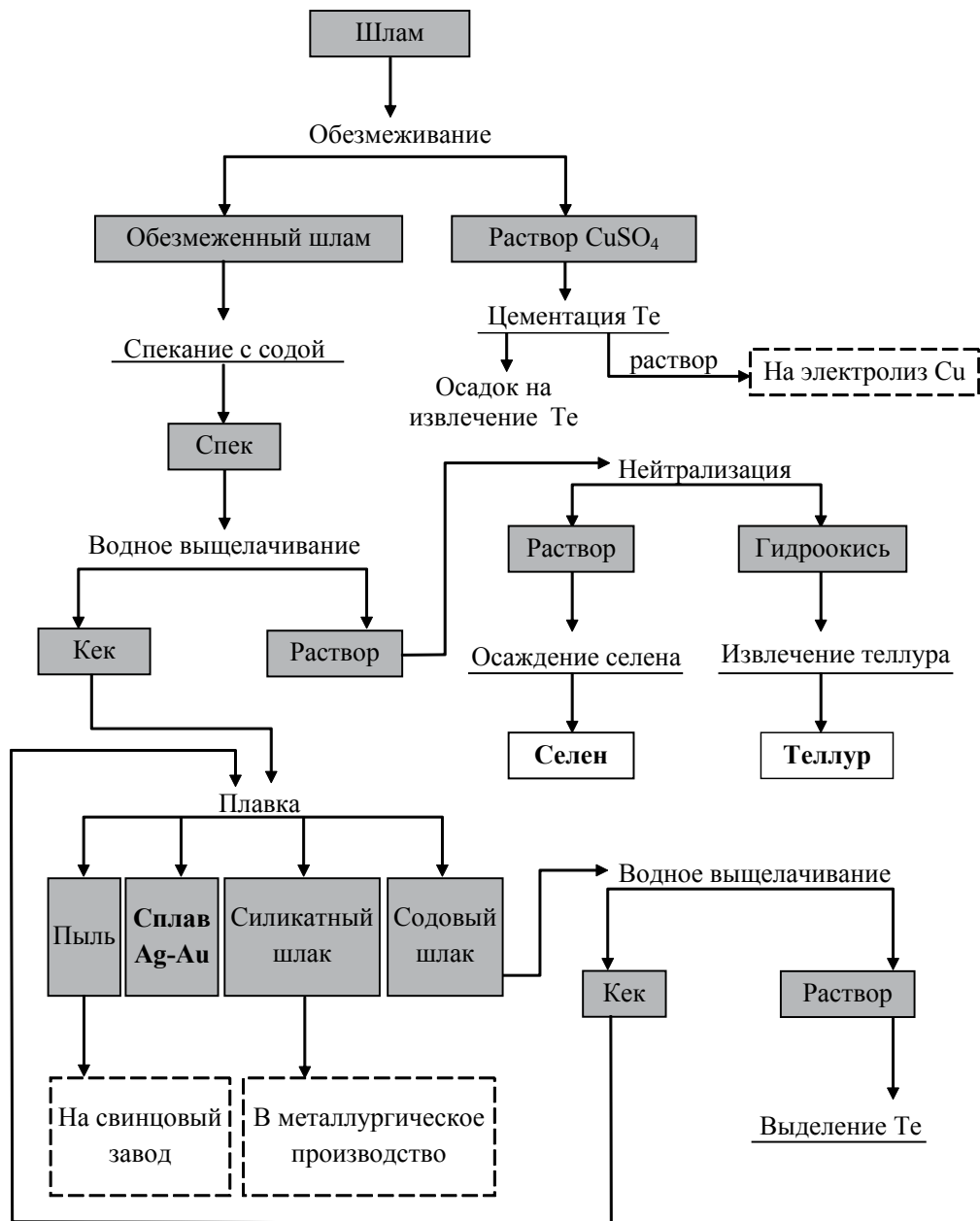
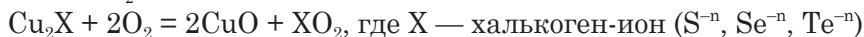


Рис. 4.4. Принципиальная технологическая схема переработки шламов методом спекания с содой

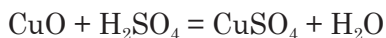
Медь значительно ухудшает показатели плавки шлама: увеличивает образование оборотных продуктов и ухудшает качество серебряно-золотого сплава. Поэтому первым технологическим переделом подготовки шлама к дальнейшей переработке, является обезмеживание. Целью обезмеживания является максимальное удаление меди (желательно до остаточного содержания менее 1 %), при минимальных потерях драгметаллов и селена с растворами.

Химические методы основаны на предварительном окислении элементной меди или ее соединений с образованием фаз хорошо растворимых в воде или в растворе серной кислоты. Применяют три способа:

1) Окисление меди кислородом воздуха при высоких температурах (500–600 °С), согласно прописи реакций:



с последующим выщелачиванием образовавшихся оксидов меди раствором серной кислоты



2) Окисление соединений меди путем разварки шлама в концентрированной серной кислоте при температуре 150–300 °С (сульфатизации), например по реакциям:



Образовавшийся сульфат меди переводят в раствор при последующем водном выщелачивании просульфатизированного шлама.

3) Окисление меди кислородом воздуха в сернокислом растворе (10–15 % H_2SO_4)



Выбор способа обезмеживания зависит от формы присутствия меди в шламе и его химического состава. Например, когда предусмотрен обжиг шлама для перевода селена в раствор, попутно окисляют и медь с последующим сернокислотным выщелачиванием. Подобным образом совмещают окисление соединений меди и селена при сульфатирующем обжиге.

Перед обезмеживанием шлама проводят ряд подготовительных операций: приемка шламовой пульпы, ее классификация, фильтрация либо сгущение и корректировка химического состава жидкой части.

2.1. Прием и классификация шлама

Шлам поступает из электролизного цеха в виде пульпы с содержанием твердого около 5%: ее подвергают классификации с целью отделения крупных частиц «анодной осыпи». Последние в процессе окисления и растворения реагируют медленнее, что затягивает процесс. Для классификации шлама использовали различные решетки и сита, аппараты ящичного типа (шпикастены), конические классификаторы и, наконец, гидроциклоны. Принцип работы гидроциклона заключается в разделении частиц по крупности и удельной массе под действием центробежных сил. Классификация на гидроциклонах позволяет выделить из шлама около 5% пустой породы: содержание SiO_2 в полученном продукте снижается с 3–5 до 0,2–0,9%. В песковой фракции содержится 3–6% шлама, в том числе до 9% меди. Пески направляют, как правило, в медеплавильный цех. Классифицированную пульпу сгущают, фильтруют.

2.2. Приготовление пульпы для аэрационного обезмеживания

Пульпу шлама перед загрузкой на аэрацию либо фильтруют, либо сгущают до $T:Ж = 1:(4...8)$. Сгущение пульпы производят в баке-сборнике путем отстаивания и спуска части осветленного электролита через специальные патрубки в стенке бака, установленных на разных уровнях. Полноту отстаивания определяют визуально. Тонкодисперсные фракции, обогащенные благородными металлами, отстаиваются крайне медленно. С целью снижения потерь благородных металлов осветленную часть пульпы («верхний слив») перед откачкой в электролизный цех подвергают контрольной фильтрации. Для ускорения отстаивания пульпы шламов иногда используют коагулянты и флокулянты. Сгущенную пульпу корректируют по содержанию в жидкой фазе серной кислоты и меди. Аэрационное обезмеживание заканчивают при снижении концентрации серной кислоты менее 80 г/дм^3 , при этом концентрация меди достигает 60 г/дм^3 и более.

В случае предварительной фильтрации необезмеженного шлама получаемый кек распульповывают свежим раствором серной кислоты, либо полученным фильтратом до достижения требуемой плотности. Подготовка пульпы происходит в реакторе — репульпаторе, либо непосредственно в аппарате для обезмеживания.

2.3. Аэрационное обезмеживание

Для успешного обезмеживания шлама в растворах серной кислоты при аэрации необходимы хороший массообмен в системе «шлам — раствор — воздух», при этом концентрация сульфата меди в растворе должна быть ниже предела его растворимости.

Наиболее распространены для обезмеживания шламов реакторы с перемешивающими устройствами импеллерного типа. Подобные мешалки обеспечивают подсос воздуха из атмосферы через полый вал под импеллер, диспергирование его и равномерное распределение в объеме пульпы. Чем меньше размер пузырьков, тем больше площадь поверхности контакта воздуха с раствором, скорость его растворения в жидкой фазе и степень контакта с частицами шлама.

Увеличение продолжительности контакта воздуха с пульпой реализовано в аппаратах колонного типа (АКТ). В них используется сжатый воздух, который подают в нижнюю часть аппарата через диспергирующую насадку, изготовленную из пористого коррозионно-стойкого материала (губчатый титан, вспененная керамика или металлокерамика).

АКТ лишены механических мешалок, поэтому в них может происходить залегание шлама в зонах, расположенных ниже уровня диспергатора. Для исключения залегания шлама предусмотрена циркуляция пульпы из нижней части аппарата в верхнюю. При обезмеживании шлама с использованием аэрации не исключено пенообразование, поэтому аппараты колонного типа оборудованы обечайкой в верхней части, обеспечивающей слив пены в аварийную емкость. АКТ может быть оборудован паровым или электрическим нагревом.

При нагреве снижается растворимость кислорода и, следовательно, подвод окислителя к зоне реакции, что нивелирует положительный эффект от увеличения температуры. Для максимальной реализации эффекта от нагрева, применяют аппараты, работающие под избыточным давлением (автоклавы). Такой тип аэрационного обезмеживания обычно протекает под относительно небольшим избыточным давлением и при температуре не более 120 °С; при высоком содержании никеля в шламе необходима температура 160–180 °С. Производительность автоклавов существенно выше, чем импеллерных реакторов и АКТ. К недостаткам способа можно отнести повышенный переход в раствор теллура и серебра. К тому же автоклавы — более дорогое и сложное в обслуживании оборудование. По данным ОАО «Уралэлектромедь» и «Гипроникеля», при длительной автоклавной обработке шлама, происходит разрушение оболочек из соединений свинца и сурьмы, покрывающих зерна халькогенидов. Это позволяет разделить автоклавный шлам флотацией на халькогенидный драгосодержащий концентрат и хвосты, основу которых составляют оксидные соединения свинца и сурьмы с минимальным содержанием благородных металлов. Убыль массы шлама при аэрационном обезмеживании составляет 20–25 %, остаточное содержание меди 2–3,5 %. При увеличении температуры вплоть до автоклавных условий остаточное содержание меди может составлять менее 0,5 % при убыли массы около 30 %.

2.4. Жидкофазная сульфатизация

Схема обезмеживания методом жидкофазной сульфатизации включает фильтрацию исходной пульпы, сульфатирующую разварку шлама в реакторе, выщелачивание, фильтрацию пульпы и промывку кека. Раствор после обезмеживания смешивают с ранее отфильтрованным электролитом и промывной водой, осветляют и направляют в цех электролиза меди. Разварку шлама проводят с использованием концентрированной серной кислоты в специальном реакторе, а водное растворение просульфатизированного продукта осуществляют в выщелачивателе. Данный процесс обезмеживания обеспечивает более глубокую сульфатизацию свинца, повышенный переход в раствор сурьмы и олова. Сульфаты и окисульфаты этих элементов при контакте с электролитом образуют осадок. Для прекращения его образования требуется отстаивание; в противном случае возможно загрязнение состава катодной меди, зарастанием трубопроводов и емкостной аппаратуры.

При жидкофазной сульфатизации убыль массы шлама достигает около 50 %, а остаточное содержание меди составляет 0,5–1,5 %. Разварка шлама в серной кислоте характеризуется высокими энергозатратами, почти в 20 раз больше, чем при аэрационном обезмеживании шлама.

Глава 3. Термическая обработка шлама

К термической обработке шлама относят его обжиг и плавку. Цель этих операций — окислить халькогениды и отделить их, и сконцентрировать драгметаллы в виде серебряно-золотого сплава.

Используют технологии с предварительным обжигом шлама перед плавкой и безобжиговые технологии, в которых окисление халькогенов происходит непосредственно в плавильной печи.

При температуре обжига (600–650 °C) происходит окисление таких компонентов, как селениды и теллуриды меди, свинца и серебра. При более высокой температуре диссоциируют сульфат и селенит свинца. Плавка обожженного шлама (огарка) включает его плавление с флюсами, разрушение сульфата свинца, восстановление оксидных соединений серебра и свинца. Из восстановленных металлов формируется металлическая фаза, которая «промывает» расплав, растворяя в себе благородные металлы. При последующем окислительном рафинировании расплава металлы — примеси (Pb, Te, Cu) переводят в шлак, а благородные металлы образуют серебряно-золотой сплав.

Прямая плавка необожженного шлама включает стадию окисления селенидов и теллуридов с возгонкой селена в виде диоксида.

Обжиг шлама проводят в шахтных печах при продувке его горячим воздухом либо в электропечах муфельного типа, работающих под разрежением. Второй тип печей более эффективен с точки зрения расхода электроэнергии. Установка печей включает оборудование для мокрого улавливания газовой фазы. В зависимости от соотношения селена и серы в шламе достигают либо накапливание селенистой кислоты в улавливающем растворе, либо ее восстановление до элементного селена диоксидом серы. В некоторых случаях применяют внешнюю подачу диоксида серы для осаждения селена.

Для плавки огарка шлама используют отражательные и вращающиеся печи. Для первого типа печей характерен недостаточный массообмен с поступающим сжатым воздухом. Особенно это ощутимо при плавке необожженного шлама, когда для полного окисления селенидов требуется хорошее распределение подаваемого в расплав кислорода воздуха. В результате значительная часть селена переходит в штейновую и металлическую фазы, что требует дополнительных операций окисления селена и увеличивает продолжительность плавки.

Современным агрегатом для плавки шлама являются вращающиеся печи конвертерного типа, такие как TROF или CALDO (рис. 4.5). В конвертер (1) загружается шихта. Его при помощи гидравлического механизма наклоняют, а затем вращают с помощью механизированной системы (2), обеспечивая таким образом эффективное перемешивание расплава.

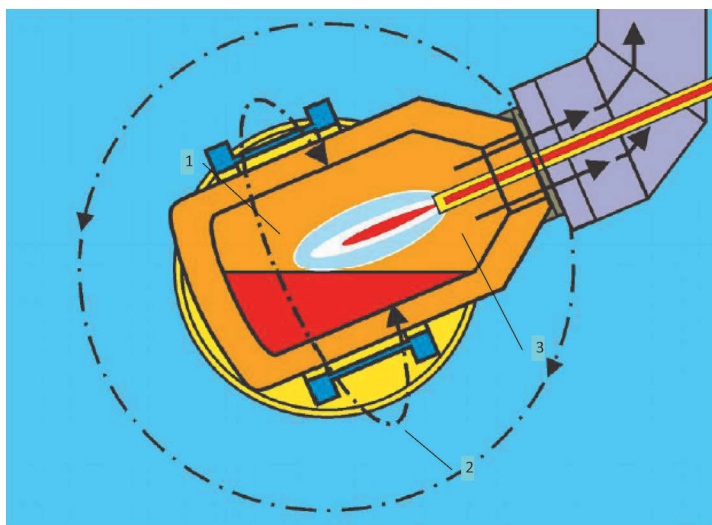


Рис. 4.5. Схема печи CALDO для плавки шлама

Отопление печи газом или жидким топливом, а также подача сжатого воздуха или кислорода осуществляется при помощи системы фурм (3), достигая равномерное распределение кислорода в объеме расплава и быстрое

окисление селена. Отходящие газы, богатые по диоксиду селена, по газоходу (4) направляются на мокрую газоочистку.

Шлак из печи разливают в изложницы, наклоняя печь. Аналогичным образом разливают и сплав драгметаллов.

Плавление в аппарате CALDO включает окислительную, восстановительную и рафинировочную стадии. При окислительном плавлении массу в печи продувают воздухом (кислородом), а на стадии последующего восстановления в расплав подают природный газ. После завершения этой стадии сливают шлак и проводят рафинирование металла, продувая расплав кислородом. Шлак от плавления шлама отправляют на переработку в медеплавильный цикл, а рафинировочные шлаки и пыль являются оборотным продуктом. Недостатком данной печи считают высокую его стоимость.

Контрольные вопросы

1. Назовите наиболее известные технологии переработки медеелектролитного шлама. Какой процесс отличает их друг от друга?
2. Почему необходимо предварительное удаление меди из шлама?
3. В чем заключается недостаток отражательной печи при использовании ее для плавки шлама?

РАЗДЕЛ 5. Получение и рафинирование селена

Глава 1. Методы получения и рафинирования селена

Методы получения селена разделяют на физические и химические. Физическое отделение селена от примесей основано на изменении агрегатного состояния вещества вследствие превращения его, например, в жидкое или газообразное состояние. К химическим приемам относят те, при которых селен переводят в устойчивые химические соединения, селективно и полно отделяемые от примесей. Из полученных соединений затем извлекают элементный селен.

К *физическим методам* относят плавление материалов, содержащих селен и теллур, и отделение их в жидком виде от твердого остатка (примесей). Для этой цели, во избежание улетучивания селена и лучшего отделения примесей рекомендовано проводить плавку селена под слоем серной кислоты. После отстаивания, промывки и сушки получают продукт с содержанием 90–97 % селена. Однако если в материале находятся сера и теллур, то отделить их плавлением невозможно.

Метод дистилляции основан на различной упругости паров селена, теллура и примесей. Такой метод применяют в основном для получения высокочистых марок селена и теллура.

Возгонку селена проводят при температуре 300–400 °С под вакуумом. Примеси при этом условно делят на три группы. Первая — это тугоплавкие элементы с малой упругостью паров, которые концентрируются в остатке возгонки (медь, свинец, железо и теллур). Вторая группа примесей — более летучие элементы, чем селен, в частности, сера. Эти примеси не переходят в конденсированный селен, концентрируясь в ловушках вакуумной системы. К наиболее сложной третьей группе примесей относятся алюминий и ртуть, которые в значительной степени конденсируются вместе с селеном. Их наличие в исходном селене, как правило, становится препятствием для эффективного использования возгонки.

Известны примеры применения возгонки селена для извлечения его из шламов. Для этого шлам смешивают с бисульфитом и нагревают смесь

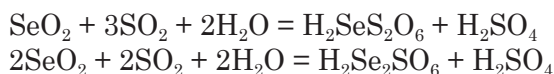
до 700 °С. Селен также возгоняется при высокой температуре при добавлении к сырью фтористого натрия.

Химические методы получения селена

Суть окислительных методов заключается в том, что находящийся в сырье селен при соответствующих условиях окисляется до диоксида. Образующийся диоксид отделяется от примесей и восстанавливается в солянокислом или сернокислом растворе восстановителем чаще всего соединениями серы (IV): SO_2 , Na_2SO_3 , NaHSO_3 .

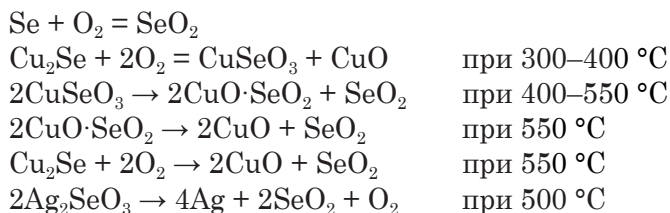


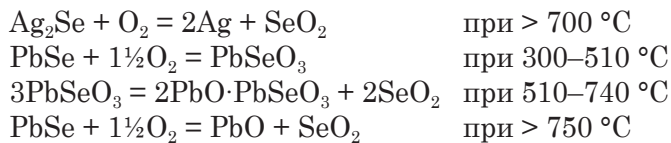
Выпавший в осадок аморфный селен промывают и нагревают в водной среде до 80–100 °С, осадок становится черным кристаллическим и более плотным. Необходимым условием протекания реакции является создание кислой среды, чтобы предотвратить образование соединений типа политионатов:



В кислом растворе эти вещества разлагаются с выделением элементарного селена. Селентритионовая кислота $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$ более устойчива, чем соединение $\text{H}_2\text{Se}_2\text{SO}_6$, разлагающееся с выделением элементарного селена при комнатной температуре. Нейтрализация раствора, например аммиаком, способствует разложению селентритионовой кислоты и практически полному выделению селена из раствора. Соляная кислота способна восстанавливать теллур из его соединений, поэтому рекомендуется проводить восстановление селена из раствора, не содержащего теллур.

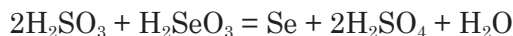
Наиболее широко среди методов окисления используется окислительный обжиг исходного селенсодержащего материала. Элементный селен, как и селениды металлов, при высокой температуре взаимодействуют с кислородом, окисляются с образованием легколетучего диоксида селена. Поведение селена и его соединений при различных температурах обжига описывается следующими реакциями:



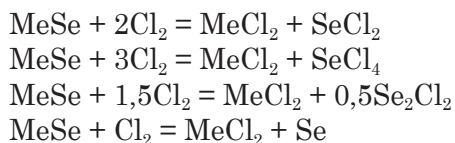


Кроме кислорода применяют также различные окислители: азотную кислоту, газообразный хлор, хлораты, перманганат, пиролюзит, концентрированную серную кислоту, азотнокислый калий, царскую водку и пр.

Сырье (шлам) при нагревании обрабатывают азотной кислотой, после чего раствор выпаривают, возгоняя диоксид селена и улавливая его водой, после подкисления соляной кислотой, раствор обрабатывают диоксидом серы или сернистой кислотой



При использовании в качестве окислителя хлора применяют сухой и мокрый способы. При сухом способе газообразным хлором при нагреве происходит окисление материалов, содержащих элементный селен или селениды согласно реакции:

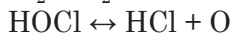
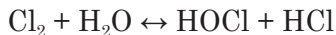


При избытке хлора и температуре выше 200 °C образуется хлористый селен SeCl_2 . Полухлористый селен Se_2Cl_2 при осторожном нагревании разлагается на элементный селен и хлористый селен. Тетрахлорид селена при температуре возгонки 191–196 °C подвергается реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

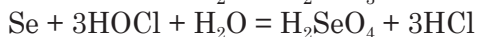
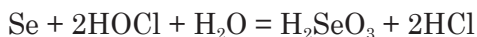


При хлорировании с недостатком хлора образуется элементный селен. Селениды платины и палладия в присутствии хлористого натрия хлорируются с образованием хлорплатинатов $\text{Na} [\text{PtCl}_6]$ и $\text{Na}_2 [\text{PtCl}_4]$. Наиболее устойчивые в атмосфере хлора селениды платины и палладия начинают реагировать с хлором при соответственно 250 и 300 °C, наиболее полно процесс идет при 450–500 °C. Окисление хлором селенида серебра начинается приблизительно при 200 °C и заканчивается при 300 °C. Селениды меди окисляются хлором при 80–100 °C, а при 200–250 °C процесс практически полностью заканчивается за 30–60 мин.

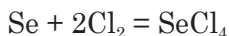
«Мокрый» способ хлорирования предусматривает пропускание газообразного хлора через шламовую пульпу. При этом протекают следующие процессы:



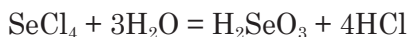
Окисление элементарного селена и селенидов может протекать по следующим реакциям:



В водной среде селен и селениды меди и серебра полностью окисляются хлором. Оптимальная температура процесса хлорирования селеновых шламов 25 °С. При хлорировании, в результате окислительно-восстановительного процесса образуется хлорид селена (IV)



который, взаимодействуя с водой, переходит в селенистую кислоту:

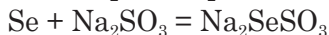
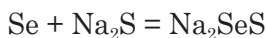


При избытке хлора возможно окисление селена до селеновой кислоты H_2SeO_4 . Селеновая кислота, в отличие от селенистой, не восстанавливается соединениями серы (IV). Для получения элементарного селена, раствор селеновой кислоты предварительно подвергают кипячению, для перевода ее в селенистую кислоту.

Известен способ получения селена и теллура, предполагающий спекание исходного материала с содой. Полученные в спеченном материале растворимые соединения селена и теллура затем переводят в содовый раствор при водном выщелачивании. Селен в растворе отделяют от теллура нейтрализацией, селен затем извлекают из раствора обработкой SO_2 .

Известна способность селена взаимодействовать с некоторыми растворами с образованием продуктов присоединения: селеносульфиты, селеноцианаты, селеносульфиды.

Реагируя с растворами сульфидов и сульфитов, селен образует соответственно селеносульфиды и селеносульфиты:



Селеносульфид неустойчив и окисляется кислородом воздуха по реакции:



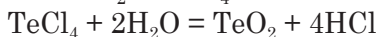
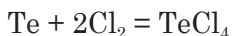
Реакция образования селеносульфита NaSeSO_3 обратима, ее равновесие смещается влево при охлаждении. На этом основана селеносульфатная технология получения и рафинирования селена. По этой технологии сначала проводят выщелачивание селена в растворе сульфита натрия при температуре 100 °С и выше, затем пульпу подвергают горячей фильтрации, полученный раствор охлаждают. При охлаждении происходит выделение селена по обратной реакции. Данный метод применяется, в основном, для рафинирования селена.

Глава 2. Получение и рафинирование теллура

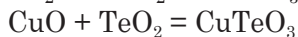
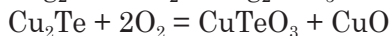
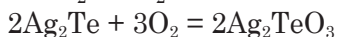
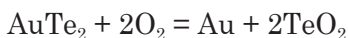
Пирометаллургический метод выделения теллура включает следующие стадии: шлам расплавляют в печи и продувают расплав воздухом, ошлаковывая примеси и возгоняя оксиды селена и теллура, их улавливают и затем теллур восстанавливают до элементного.

По кислотному методу шлам растворяют в серной кислоте, после чего остаток, содержащий селен и теллур, выщелачивают водой.

Аналогично селену, для извлечения теллура применяют также метод хлорирования:

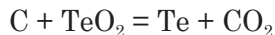


Метод обжига предусматривает окисление теллура и селена до диоксидов кислородом в процессе окислительного обжига.



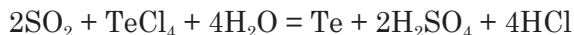
Затем, пользуясь различной летучестью SeO_2 и TeO_2 , их разделяют, восстанавливают и получают в элементарном виде селен и теллур.

Диоксид теллура восстанавливают, например, угольным порошком:

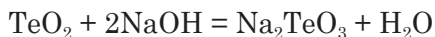


Получающийся при этом теллур содержит до 97–99,5 % Te .

Известно растворение диоксида теллура в соляной кислоте и восстановление элементарного теллура диоксидом серы



По щелочной схеме диоксид теллура растворяют в щелочных растворах



и проводят электролитическое осаждение теллура. Электролиз ведут из раствора, содержащего 100 г/дм³ теллура в виде теллурита натрия и 160 г/дм³ свободного гидроксида натрия. Теллур осаждается на катодах в форме порошка или компактного металла, а на аноде выделяется кислород.

Помимо электролиза, для выделения теллура из раствора теллурита натрия, используют также цементацию, например на цинковой пыли.

Для получения чистого теллура необходимо очистить его от примесей Se , Pb , Cu , Na , Al , Si , Fe , Sn , Sb , Bi , Ag , Mg , Au , As , Cl и др. Очистку производят как химическими, так и физическим методами.

Химические методы основаны на перекристаллизации или переосаждении теллура и его соединений. Для этого могут быть использованы фракционное восстановление теллура из кислого раствора, переосаждение диоксида теллура из кислого или щелочного раствора, перекристаллизация соединений теллура.

Фракционное восстановление основано на различии потенциалов восстановления теллура и селена при различной кислотности раствора. Сначала восстанавливают селен при концентрации кислоты выше 27 %, затем, после разбавления раствора восстанавливают теллур. Примеси тяжелых металлов при этом остаются в растворе, но часть их соосаждается с теллуrom (медь, хлориды серебра и свинца, сульфат свинца).

Переосаждение диоксида теллура из кислого или щелочного раствора основано на том, что он обладает амфотерными свойствами и весьма малой растворимостью при pH 1–9, в отличие от диоксида селена, хорошо растворимого при любом значении pH. Следовательно, разделить селен и теллур таким способом несложно. Двукратное переосаждение диоксида с исходным содержанием селена 0,5 % позволяет снизить его концентра-

цию до 0,0002 %. При осаждении диоксида теллура при pH 3–4 соосаждение примесей меди и свинца велико, вследствие чего рекомендуется осаждать теллуриды этих металлов при pH < 10, затем, после отделения осадка, осаждать гидроксид теллура.

С целью очистки от примесей методом перекристаллизации чаще всего используют основной нитрат теллура или теллуровую кислоту. Метод основан на различной растворимости нитратов теллура и примесей: при растворении теллура в концентрированной азотной кислоте и длительном упаривании раствора при температуре 60–85 °С примеси образуют хорошо растворимые нитраты, а труднорастворимый основной нитрат теллура выделяется из раствора. Основной нитрат теллура затем переводят в диоксид нагреванием, растворяют ее в соляной кислоте и восстанавливают теллур из раствора диоксидом серы. Выход теллура составляет около 50 % от содержащегося в исходном материале. Более высокий выход теллура достигают при перекристаллизации теллуровой кислоты, получающейся окислением теллура в азотнокислом растворе хромовой кислотой, но этот метод требует повторных перекристаллизаций для удаления примеси хрома. Для перекристаллизации применяют также бромид калия и теллура и дифенилбромид теллура.

К физическим методам очистки теллура относят:

- сублимацию и дистилляцию теллура и его соединений в вакууме или инертном газе;
- зонную плавку;
- направленную кристаллизацию.

Методом дистилляции также очищают соединения теллура, такие как тетрахлорид. Температуры кипения тетрахлоридов селена и теллура отличаются и составляют, соответственно, 192 и 392 °С, на чем и основан данный метод.

Методы зонной плавки и направленной кристаллизации часто используют для получения высокочистого теллура.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны физические методы получения и рафинирования селена и теллура?
2. На какие группы подразделены примеси селена при его очистке методом возгонки (дистилляции)? Назовите характерные примеси для каждой группы.
3. В чем заключается суть окислительных методов получения теллура?
4. На образовании каких веществ основаны методы рафинирования селена присоединением?

РАЗДЕЛ 6. Технологическая схема переработки шламов на ОАО «Уралэлектромедь»

Переработка шламов преследует извлечение драгметаллов, селена и теллура. Содержание халькогенов в шламе значительно, а их соединения как правило весьма токсичны и выделение их в виде какого-либо отхода недопустимо по природоохранным соображениям. Поэтому вывод их из технологии осуществляют в виде побочной товарной продукции, и выручка от ее реализации в некоторой (а в последние годы, по причине резкого увеличения спроса на редкие металлы — значительной) мере компенсирует затраты на производство драгметаллов.

Глава 1. Характеристика медеелектролитного шлама

1.1. Химический состав

Медеелектролитный шлам представляет собой многокомпонентный продукт, состоящий в основном из труднорастворимых соединений первичного и вторичного происхождения. По своему происхождению составляющие шламов делятся на три группы:

1. Механически выкрошившиеся из анодов, не претерпевшие существенных изменений в процессе электролиза;
2. Частицы анодов, состав которых изменился в процессе электролиза в результате окисления и взаимодействия с составляющими электролита;
3. Частицы, образовавшиеся при электролизе в результате взаимодействия с халькогенидами и другими компонентами шламов, а также выпавшие из электролита в виде малорастворимых соединений.

Шламовые компоненты первой и частично второй группы представлены зернами существенных размеров, хорошо диагностируемыми при микроскопическом изучении. Шламовые компоненты вторичного происхождения концентрируются преимущественно в тонких фракциях.

К первой группе примесей относятся NiO , медные слюдки, оксиды никеля–железа, кварц. Ко второму типу включений — сложные оксиды Pb–Cu–As–Sb–Bi . При контакте с электролитом присутствующие в них медь, мышьяк, сурьма и висмут растворяются, а свинец превращается в сульфат (PbSO_4) или при наличии в анодах больших количеств мышьяка, а в электролитах хлорид-иона — в хлорарсенат ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})$).

Третья группа шламовых составляющих представлена оксидной матрицей и фазами, концентрирующими благородные металлы. Матричная оксидная составляющая, присутствующая в шламах в значительных количествах, является смесью частиц сульфатов, арсенатов, антимонатов и селенитов меди, окружающих частицы металлического серебра, селенотеллуридов меди–серебра и сульфата свинца и стабилизированная коллоидной кремнекислотой. Рост величины в анодах Ag/Se приводит к увеличению в шламах доли металлического серебра, внедренного в оксидную матрицу.

Кроме металлического и селенидного серебра, в структуре оксидной матрицы присутствуют также сульфаты и селениты серебра. В оксидной матрице, полученной при рафинировании анодов в электролитах с повышенным содержанием хлорид-иона, диагностировано некоторое количество хлорида серебра, как в виде индивидуальных ультратонких частиц, так и в структуре оксидной матрицы.

Благородные металлы, входящие в структуру металлического твердого раствора на основе меди, переходят в электролит, затем, вступая во взаимодействие с частицами шлама, образуют вторичные халькогениды или металлы. Более поздние исследования подтвердили данные о первичном растворении содержащихся в металлическом твердом растворе благородных металлов. Полагают, что осаждение металлического серебра более вероятно за счет взаимодействия с ионами меди (I), присутствующими в значительных количествах в прианодном пространстве, поскольку процессу цементации препятствует пленка оксида меди (I). Основная же часть серебра, перешедшего в электролит при растворении медной матрицы, взаимодействует с селенотеллуридами меди, освободившимися при растворении анода, с образованием различных селенотеллуридов меди–серебра. Кроме того, шламы содержат до 1 % хлора, 0,2 % цинка, 0,4 % железа.

Шламы ОАО «Уралэлектромедь» (табл. 6.1) характеризуются относительно высоким содержанием свинца, сурьмы и мышьяка.

Состав анодов, а значит и шлама, изменяется в зависимости от соотношения первичного (черновая медь, концентраты) и вторичного сырья. Увеличение доли вторичного сырья приводит к увеличению содержания свинца на фоне снижения содержания халькогенов и благородных металлов. Значительные колебания содержания сурьмы связаны с периодической переработкой драгосодержащих сурьмянистых осадков в технологическом цикле получения меди.

Таблица 6.1

**Химический состав медеэлектролитного шлама
ОАО «Уралэлектромедь», %**

Год	Содержание								
	Au	Ag	Se	Te	Cu	Pb	Sb	As	S
2007	0,387	12,209	5,03	2,45	16,88	14,81	7,44	3,20	6,22
2008	0,475	12,571	5,66	3,05	17,79	14,77	11,64	2,92	5,26
2009	0,450	11,939	6,68	2,70	18,11	14,21	12,16	2,56	5,43
2010	0,412	11,667	6,19	2,88	16,07	16,42	10,74	2,27	6,10
2011	0,394	10,720	5,94	2,46	17,40	15,17	7,93	2,69	6,41

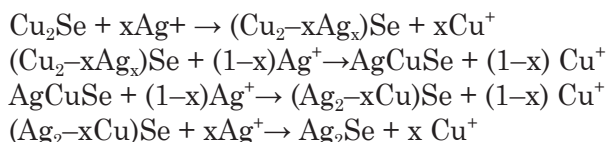
По данным фазового анализа необезмеженного шлама установлено, что шлам состоит из матричной составляющей, основой которой является сульфаты меди и свинца, и селенотеллурида серебра и меди. Обнаружено также наличие сплава золота и серебра (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Химический состав типичных зерен необезмеженного шлама, %

Структурная составляющая	S	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Pb	Cl	Au	O
Селенотеллурид серебра	1,5	7,5–29,6	–	19,3	33,9–62,5	–	7,3	–	–	–	–
Матричная составляющая	3,3	14,8–29,6	9,9	5,6	5,6–10,1	2,5–23,7	–	12,5	1,2	–	24
Au–Ag сплав	–	–	–	–	20,1	–	–	–	–	79,9	–

Согласно приведенным данным, селен и теллур ассоциированы с серебром и, в основном, концентрируются в селенотеллуридной фазе. Образование селенотеллуридов меди–серебра (реакции 6.1–6.4) происходит в процессе электролиза за счет взаимодействия растворившегося серебра и межкристаллических прослоек селенотеллурида меди.



Степень протекания этих процессов и состав зерен определяются длительностью их контакта с электролитом.

Состав селенотеллуридов меди–серебра в необезмеженном шламе колеблется в пределах от $\text{Cu}_{0,3}\text{Ag}_{1,7}$ (Se, Te, S) до $\text{Cu}_{1,3}\text{Ag}_{0,9}$ (Se, Te, S). В первом

приближении формы нахождения серебра в шламах определяются мольным отношением $\text{Ag}/(\text{Se}+\text{Te})$. Так в шламах, характеризующихся высоким значением этой величины (>2), наряду с селенотеллуридами серебра (меди–серебра) присутствует металлическое серебро, часть которого диспергирована в оксидной матрице. Соотношение $\text{Ag}/(\text{Se}+\text{Te})$ составляет приблизительно 1,4, что свидетельствует о преимущественной ассоциации серебра с селенотеллуридной фазой и низким содержании фазы металлического серебра.

Глава 2. Краткое описание основных технологических стадий переработки шлама

2.1. Общие принципы схемы

Переработка медеэлектролитного шлама на ОАО «Уралэлектромедь» осуществляется по технологии плавки обезмеженного шлама и включает обезмеживание шлама в растворе серной кислоты с последующей сушкой и плавкой кека.

При разгрузке электролизных ванн извлекают медные катоды и анодные остатки, сливают большую часть электролита. Медеэлектролитный шлам, находящийся в донной части ванны, распульповывают оставшимся электролитом и откачивают образовавшуюся пульпу в химико-металлургический цех (ХМЦ).

Шламовую пульпу подвергают гидравлической классификации и фильтрации. Отфильтрованный необезмеженный шлам поступает на жидкофазную сульфатизацию в концентрированной серной кислоте с последующим водным выщелачиванием сульфата меди. Пульпу после выщелачивания фильтруют, промывают кек. Полученный кек обезмеженного шлама отправляют на сушку и плавку, а раствор смешивают с фильтратом шламовой пульпы и, после контрольной фильтрации направляют в цех электролиза меди.

2.2. Прием шламовой пульпы, классификация, фильтрация

Для приема и классификации шламовой пульпы используют шламоприемники — баки с механическим перемешиванием объемом 14 м^3 , и гидроциклоны. Аппаратурная схема приема и классификации показана на рис. 6.1

Исходная пульпа поступает в шламоприемник (1), из которого насосом ее перекачивают в гидроциклоны (2, 3). Тонкая фракция (слив гидроциклонов) поступает в три сообщающихся шламоприемника (4, 5, 6), откуда происходит перекачивание пульпы на фильтрацию. Крупная фракция (пески) через песковую насадку поступает на шлюз (7). Со шлюза снима-

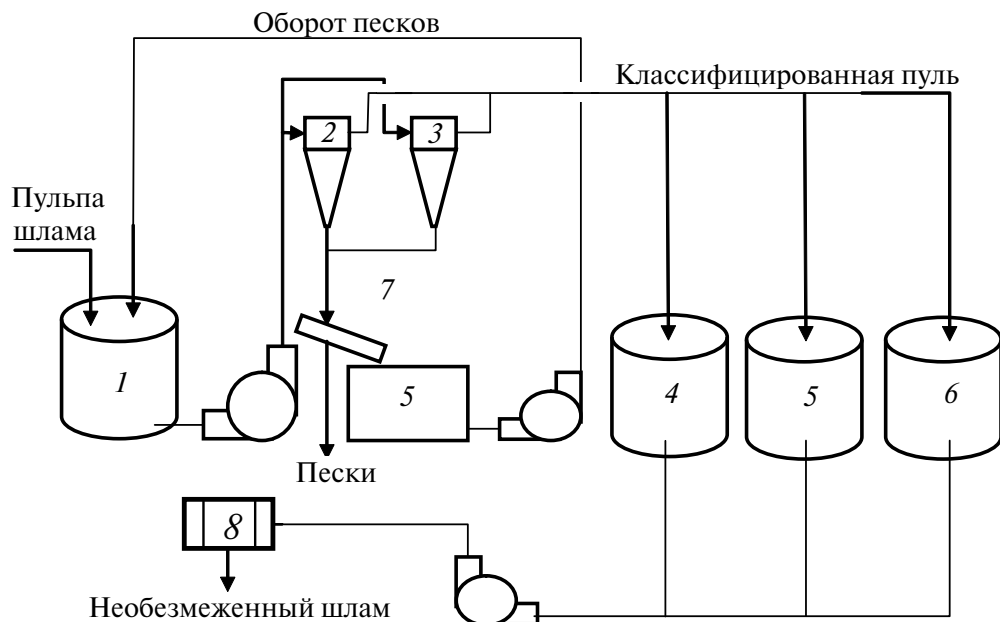


Рис. 6.1. Аппаратурная схема узла приема и классификации шлама

ют крупную фракцию песков. Более тонкая фракция сливается со шлюза в бак (5), откуда ее насосом возвращают в шламоприемник (1). Гидравлическая классификация позволяет выделить из состава шлама крупные частицы меди и остатки анодной обмазки. Крупные частицы меди растворяются медленно при обезмеживании шлама, поэтому их предварительное удаление способствует ускорению этого процесса. Кроме того, наличие крупных частиц в пульпе может привести к повреждению фильтровальных салфеток, забиванию и абразивному износу трубопроводов и прочего оборудования. Выход песков достигает 5 % от массы необезмеженного шлама. Отклассифицированную пульпу из шламоприемников при помощи центробежных насосов перекачивают на фильтрацию на фильтр-прессах (8). После заполнения фильтр-пресса производится промывка, продувка и разгрузка кека. Фильтрат, содержащий около 120 г/дм^3 серной кислоты и 50 г/дм^3 меди, являющийся фактически медным электролитом, направляется на операцию смешивания растворов либо непосредственно в ЦЭМ. Кек с фильтров содержащий 15–20 % меди, разгружают в совки и направляют на обезмеживание.

В процессе приемки, классификации и фильтрации, фазовый состав медеэлектролитного шлама, в частности, фаз, содержащих селен и теллур, не претерпевает особых изменений. Классифицированный необезмеженный шлам содержит, %: 17–25 % Cu, 10–20 Pb, 5–10 Se, 2–5 Te, 8–10 — суммы благородных металлов.

2.3. Обезмеживание

Обезмеживание медеэлектролитного шлама осуществляется посредством жидкофазной сульфатизации. Суть процесса заключается в окислении меди и некоторых ее соединений концентрированной серной кислотой при температуре 140–160 °С в течение 6–8 часов; соотношение массы серной кислоты и шлама приблизительно 1:2.

Аппаратурная схема участка обезмеживания представлена на рис. 6.2.

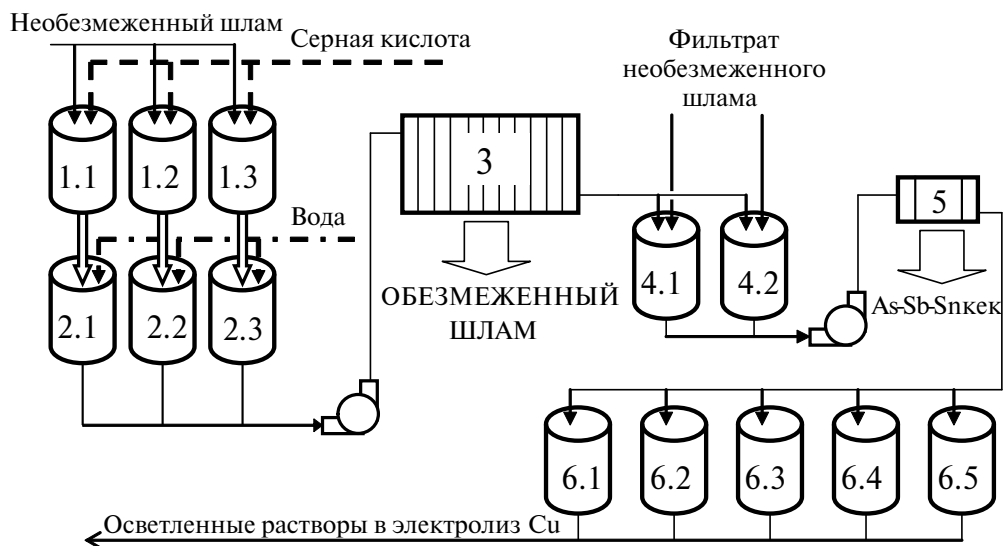


Рис. 6.2. Аппаратурная схема участка обезмеживания медеэлектролитного шлама

Отфильтрованный необезмеженный шлам загружают в один из реакторов разварки (1.1–1.3) объемом 1,4 м³, оборудованные механическими мешалками. Нагрев реакторов организован с помощью спиральных электрических нагревателей, укрытых снаружи теплоизоляционной футеровкой. Окончание процесса сульфатизации определяют по экспресс-анализу содержания меди в твердой фазе реакционной суспензии. При содержании менее 3 % Cu, суспензию сливают в расположенный непосредственно под каждым из реакторов бак-выщелачиватель объемом 9 м³ с механической мешалкой (2.1–2.3), в который предварительно заливают воду. Выщелачивание, т.е. растворение образовавшегося при разварке сульфата меди ведут в течение 20 минут, после чего пульпу фильтруют на фильтр-прессе (3), там же промывают кек водой. Разгруженный с фильтр-пресса обезмеженный шлам направляют на сушку. Раствор и промывную воду смешивают с раствором после фильтрации шламовой пульпы в баках смешивания (4.1, 4.2). Смешиванию подвергаются растворы с различной концентрацией сер-

ной кислоты. Наибольшую кислотность имеет раствор после выщелачивания пульпы сульфатизирующей разварки ($200\text{--}300\text{ г/дм}^3$), затем — раствор после фильтрации шламовой пульпы ($120\text{--}140\text{ г/дм}^3$) и промывные воды. Вследствие общего снижения кислотности происходит образование нерастворимых соединений сурьмы, мышьяка и олова. Образовавшийся осадок отделяют в ходе контрольной фильтрации смешанных растворов на фильтр-прессе (5). Поскольку в осадке содержится некоторое количество благородных металлов, попавших вследствие «проскоков» частиц шлама при фильтрации, его направляют на плавку совместно со шламом. Заслуживает внимания отдельная переработка осадка контрольной фильтрации с целью извлечения из него сурьмы.

Растворы после контрольной фильтрации собираются в баках (6.1–6.5), где производят их отстаивание для дополнительной очистки от нерастворимых взвесей.

При окислении меди в концентрированной серной кислоте образуется диоксид серы, который удаляется из реактора с аспирационными газами. Ранее они выбрасывались в атмосферу без какой-либо очистки, загрязняя при этом атмосферу данным токсичным веществом. Позднее, фирмой «Машины и аппараты химических технологий» совместно с техническими специалистами ОАО «Уралэлектромедь», была спроектирована и смонтирована установка по улавливанию диоксида серы, схематично представленная на рис. 6.3.

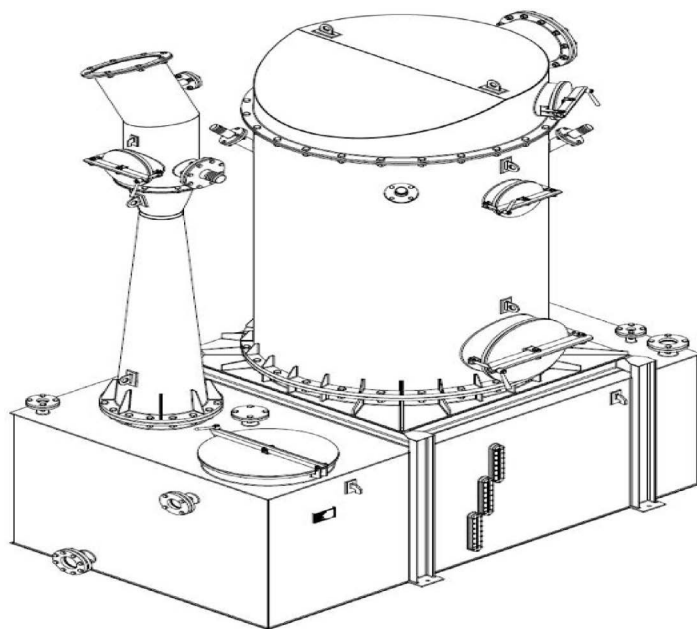


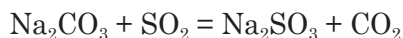
Рис. 6.3. Установка для улавливания диоксида серы

Основное улавливание диоксида серы осуществляется в горловине низконапорной трубы Вентури (1), где происходит орошение аспирационно-го газа раствором, поступающим из бака циркуляции (2). Нейтрализовать тонкодисперсные пыли и аэрозоли серной кислоты в полном объеме такая конструкция трубы Вентури не позволяет. В связи с этим предусмотрена вторая, санитарная, стадия очистки отходящего газа в противоточной насадочной колонне (3). Проходя через массообменную насадку колонны, газовый поток орошается содовым раствором, направляемым из 4-х форсунок. В качестве массообменной насадки используются полипропиленовые кольца Палля (рис. 6.4).



Рис. 6.4. Кольца Палля

Форма колец обеспечивает большую поверхность контакта газа с орошающим раствором и высокую степень улавливания диоксида серы. Для связывания диоксида серы используют раствор карбоната натрия. Выбор данного адсорбента по сравнению с гидроксидом натрия обусловлен более низкой стоимостью кальцинированной соды, меньшей опасностью для обслуживающего персонала. В ходе реакции соды с диоксидом серы образуется сульфит натрия:



После полной переработки соды часть сульфита Na_2SO_3 , реагируя с диоксидом серы, производит бисульфит NaHSO_3 .



Прорабатывается вопрос об использовании получаемого насыщенного бисульфитного раствора для восстановления селена.

Для процессов приемки шламовой пульпы и обезмеживания используется оборудование, изготовленное из хромоникелевой стали марки 12Х18 Н10 Т, которая является достаточно стойкой к воздействию серно-кислых растворов.

Для фильтрации используются полуавтоматические фильтр-прессы с салфетками из полипропиленовой фильтровальной ткани. Современные фильтр-прессы оснащены мембранными плитами для отжима осадка, что позволяет получать его с низкой остаточной влажностью. Известны конструкции фильтров, оснащенные разъемными плитами с подогревом, обеспечивающие подсушку кека. Важным условием для обеспечения качества фильтрации служит подбор фильтроткани. Их подбирают индивидуально для каждого вида суспензий с целью получения фильтрата с минимальным содержанием взвешенных частиц и кека с минимальной влажностью. Оптимальный тип фильтроткани, использование мембран, тщательная продувка кека и регулярная чистка дренажных каналов фильтр-пресса — все это в итоге позволяет получать кек с остаточной влажностью 7–10 % и менее. При использовании фильтр-пресса с подогреваемыми плитами удается получать кек влажностью менее 5 %. Влажность шлама после фильтр-прессов в ХМЦ составляет 18–20 %. Содержание взвешенных частиц (шлама) в фильтрате не превышает 60 г/м³.

Ведется проработка возможности внедрения аэрационного метода для обезмеживания шлама ОАО «Уралэлектромедь». Для отработки режимов аэрационного обезмеживания был приобретен и смонтирован реактор (рис. 6.5), оборудованный импеллерной самовсасывающей мешалкой (1), способной затягивать воздух через отверстия (2) в полом валу (3) мешалки и диспергировать через него воздух в пульпе шлама. Вращение вала осуществляется посредством электродвигателя (4). Для более интенсивного перемешивания пульпы путем создания завихрений реактор оборудован ребрами (5). Нагрев пульпы осуществляется через паровую рубашку.

Суспензию шлама и медного электролита, поступающую из электролизного цеха, заливали непосредственно в реактор, корректировали концентрацию серной кислоты и меди в растворе и проводили аэрацию пульпы. Проведены эксперименты с различной температурой и содержанием шлама в пульпе. Исходный необезмеженный шлам содержал, %: 13–21 Cu, 8–10 Se, 2–4 Te, 13–15 Pb, 1–3 As, 8–13 Sb.

Полученные результаты (табл. 6.3) показывают, что с увеличением температуры выше 90 °С увеличивается скорость процесса, соответственно, его удельная производительность по исходному шламу, и остаточное содержание меди. Полученные растворы содержат теллур, его концентрация зависит от остаточного содержания меди в шламе и достигает 0,5 г/дм³, что соответствует извлечению 20 % теллура, содержа-

щегося в шламе. Такие растворы необходимо очищать от теллура известным методом цементации на меди. Наряду с медью в растворы обезмеживания извлекается, %: теллур от 11,4 до 18,7, мышьяк от 45,9 до 92,9 и сурьма от 2,3 до 3,2. Концентрация сурьмы не превышает её исходное значение в шламовой пульпе — 0,18 г/дм³.

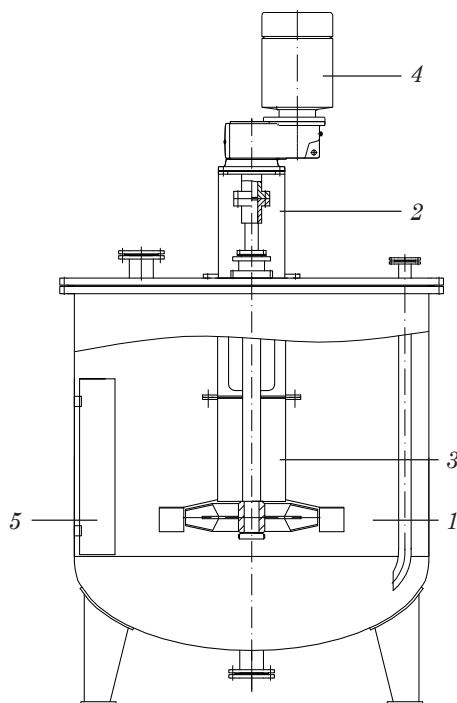


Рис. 6.5. Реактор аэрационного обезмеживания шлама

Таблица 6.3

Результаты аэрационного обезмеживания шлама

t , °C	Т: Ж	Содержание меди в обезмеженном шламе, %	Продолжитель- ность, час	Удельная производи- тельность, кг/(ч · м ³)
40–50	10	2,7	20,5	5
	25	2,2	2,75	14
60–70	7	2,5	19	8
	8	2,6	4,83	25
	10	2,2	4,67	21,4
	12	0,9	5,3	15,5
	16	2,4	5,8	11
	26	2,1	3	12,8

Окончание табл. 6.3

$t, ^\circ\text{C}$	Т: Ж	Содержание меди в обезмеженном шламе, %	Продолжитель- ность, час	Удельная производи- тельность, $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$
70–80	9	2,8	12,5	8,7
	12	2,9	7	12
	16	2,6	8,5	17,6
	19	2,6	6	9
	35	2,9	3,25	9
	51	1,8	3,4	5,8
90–100	12	0,52	2	38
	13	0,46	5	13
	17	0,6	4	14

Испытания по азрационному обезмеживанию шлама в аппарате колонного типа показали зависимость скорости процесса от интенсивности азрации (рис. 6.6)

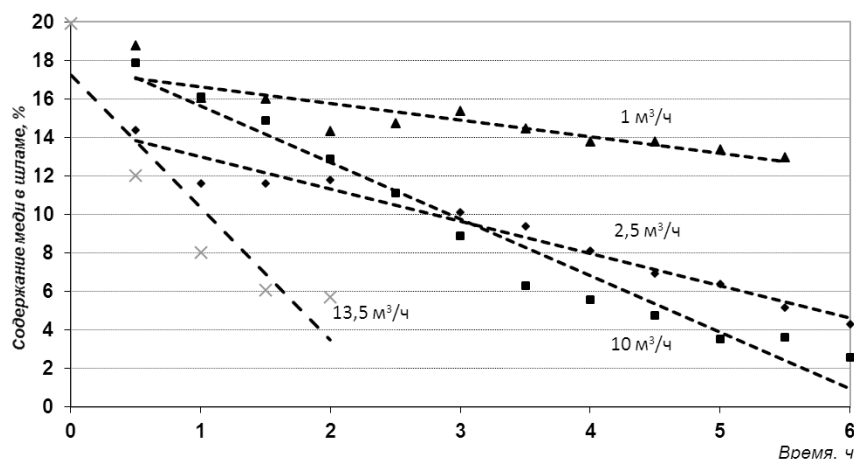


Рис. 6.6. Скорость обезмеживания в АКТ при различном расходе воздуха

2.4. Химический и фазовый состав обезмеженного шлама

В процессе сульфатизации в концентрированной серной кислоте при повышенной температуре происходит выщелачивание меди из селенотеллуридов меди-серебра, растворяется значительная часть мышьяка и сурьмы, претерпевают превращения с образованием сульфата окисульфиды свинца. При разбавлении пульпы сульфатизации происходит вторичное осаждение сурьмы и ряда других примесей.

Содержание основных фаз в обезмеженном шламе претерпевает, по данным РСМА, заметные изменения (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Состав основных фазовых составляющих по данным РСМА, %

Структурная составляющая	Состав, мас. %								
	S	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Pb	O
Фаза серебра	1,7	1,8	—	20,7	70,9	—	4,5	—	—
Сульфат свинца	10,5	0,41	—	—	—	—	—	68,0	21
Pb-Sb-S-O	7,7	0,70	—	—	—	21,9	—	49,9	20
As ₂ O ₃ ·Sb ₂ O ₃	5,2	0,98	10,0	—	—	60,7	—	—	23

В обезмеженном шламе основной серебросодержащей составляющей является селенид серебра (Ag₂Se), содержащий теллур и серу, изоморфно-замещающих селен. Присутствует сульфат серебра, иногда с примесью сурьмы, содержащий кристаллизационную влагу. Образование сульфата серебра при сульфатизации возможно как за счет частичного окисления (Cu, Ag)₂ (Se, Te, S), так и за счет более вероятного при низкотемпературной сульфатизации процесса растворения оксидной серебросодержащей матрицы и вторичного осаждения сульфата серебра при выщелачивании.

Как и в необезмеженном, в обезмеженном шламе частицы селенида серебра представлены на шлифах каемками, полукольцами и прочими, частично находящимися в сrostках со свинецсодержащими фазами, преимущественно сульфатом свинца.

Свинецсодержащие фазы, заполняющие сфероиды селенотеллурида серебра, имеют довольно рыхлую структуру. Одной из причин этого явления может быть низкая степень раскисления анодного металла и соответственно высокое содержание оксида меди (I), который выщелачивается из зерен оксидных фаз свинца в процессе электрорафинирования под действием электролита. Диагностированный в необезмеженном шламе сульфид свинца, содержащий растворенный кислород, практически нацело прореагировал под воздействием концентрированной серной кислоты; его остаточное содержание не превышает 0,5 %.

Сурьма и мышьяк, присутствующие в значительных количествах в оксидной матрице необезмеженного шлама, в процессе сульфатизации и последующего выщелачивания претерпели перекристаллизацию с образованием большого количества продолговатых, хорошо оформленных кристаллов, состав которых соответствует формуле As₂O₃·Sb₂O₃, содержащих некоторое количество серы; встречаются отдельные зерна кварца.

2.5. Сушка шлама

Сушка шлама обязательна для подготовки материалов, поступающих на плавку с целью удаления из шлама основного количества влаги.

Процесс осуществляют на металлических противнях, помещаемых в муфельные электропечи при температуре 300 °С в течение 2–3 часов. Масса единовременной загрузки шлама в печь составляет 300 кг.

Данный тип печей в целом малоэффективен с точки зрения КПД, однако их выбор обусловлен стремлением снизить потери благородных металлов. Шлам весьма тонкодисперсен, поэтому сушка его в агрегатах с механическим перемешиванием (шнековые или барабанные сушилки) будет сопровождаться значительным пылеуносом и, следовательно, потерями благородных металлов, к тому же и заметным ухудшением условий труда. Из-за опасности повышенного пыления шламы сушат до остаточной влажности 5 %.

После завершения сушки противни при помощи электропогрузчика извлекают из печи, пересыпают шламы в кубели и направляют его на плавку.

Поведение селена и теллура при сушке зависит от ее температуры. При 300 °С возможно окисление селена и селенидов кислородом воздуха, усиливающееся при локальном перегреве шлама. Для исключения этого, необходимо равномерно прогревать шламы, для чего слой его перемешивают.

2.6. Плавка шлама

Целью плавления шлама служит получение серебряно-золотого сплава, в котором сконцентрированы благородные металлы. При этом образуется ряд отходов и оборотных полупродуктов, в которых концентрируются халькогены и другие элементы.

Плавка шлама включает последовательные стадии:

- плавление шихты;
- восстановление оксидов расплава;
- отстаивание расплава;
- слив силикатного шлака;
- окислительное рафинирование чернового металла (2 стадии);
- разливка серебряно-золотого сплава.

Плавку проводят в отражательных печах с распорно-подвесным сводом (рис. 6.7). Печь отапливают природным газом, который подают на одну горелку вместе с воздухом, нагнетаемым вентилятором. Печь сложена из хромомагнезитового огнеупорного кирпича. Загружают шихту через садочный люк, размещенный на своде печи. Выпуск шлаков и разливку сплава осуществляют через летку; рафинировочные шлаки удаляют через шлаковое окно с помощью гребков.

Плавление шихты — происходит в окислительной атмосфере при коэффициенте избытка воздуха 1,1–1,3. В процессе плавления, происходит оплаковывание примесей (в основном PbO) за счет введения флюсов — песка (SiO_2) и негашеной извести (CaO) и формирование силикатного шлака ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$). Благодаря окислительным условиям, происходит образование газообразного диоксида селена, который улавливается из отходящих газов в системе мокрой газоочистки. Окислению до диоксида частично подвергаются соединения теллура возгонкой до 50 %. Состав шихты зави-

сит от вида проплавляемого материала. К обезмеженному шламу обычно подшихтовывают 10–15 % формовочного песка и 3–5 % негашеной извести. При плавке оборотной пыли и ее производных, загрузка песка составляет 15–20 %, а извести 3–5 % от массы шлама.

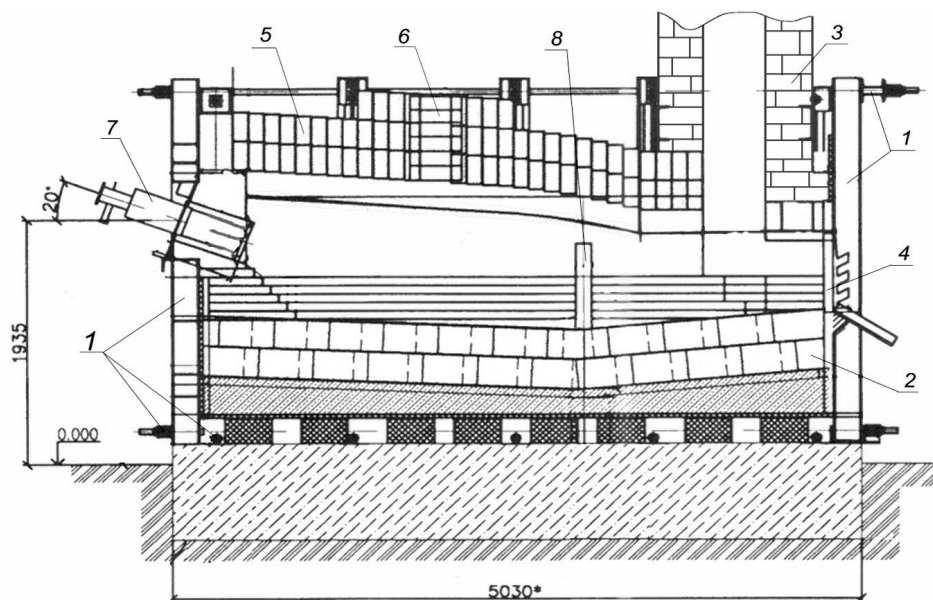


Рис. 6.7. Принципиальная схема отражательной печи для плавки шлама

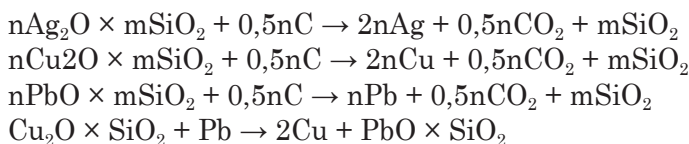
1 — каркас; 2 — лещадь; 3 — боров; 4 — рабочее окно; 5 — свод печи;
6 — загрузочная воронка; 7 — газовая горелка; 8 — летка

Ведется работа по подбору флюсовых добавок взамен песку и извести с целью снижения температуры плавления шлама, его вязкости и соответственно содержания драгметаллов в нем. Проведены опытные плавки с использованием некоторых альтернативных флюсов.

- 1) Флюсы на основе оксида бора, среди которых наиболее распространена плавная бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Опробовано, кроме того, использование сырья для производства буры — концентрата минерала датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, содержащего 17–19 % B_2O_3 , 34–42 % SiO_2 и 33–38 % CaO , а также минерала колеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$. При добавке 10 % колеманита образование шлаковой фазы начинается уже при 1040 °С, а при 1150 °С шлаковый расплав был значительно более жидкотекучим. Использование буры в количестве 100–450 кг на обычном наплавлении привело к снижению содержания золота в силикатном шлаке в 2–7 раз, серебра — в 2–3 раза, а продолжительности плавки сократилась на 3–4 часа. Препятствием для применения борсодержащих флюсов является их высокая стоимость и, предположительно, повышенное разрушение футеровки печи.

- 2) Силикатно-натриевые флюсы (концентрат эгирина $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$). Зафиксировано увеличение проплава на 11 % и уменьшение выхода силикатного шлака на 5 %. Однако наблюдалось увеличение пылевыноса на 9 % и содержания золота и серебра в шлаке.
- 3) При использовании в качестве флюса шлаков доменного производства, содержащих SiO_2 и CaO , пылевынос уменьшился вдвое.

Восстановление расплава: цель операции — восстановить оксиды серебра, перешедшие в шлаковую фазу на стадии окислительного расплавления. На поверхность расплава загружают кокс и перемешивают расплав, при этом благодаря восстановительной атмосфере протекают следующие реакции:



Восстановленный свинец образует расплавленные корольки, которые, «промытая» силикатный расплав, растворяют в себе частицы серебра. Оксиды меди как более электроотрицательного элемента восстанавливаются после оксидов серебра. Развитие процесса контролируют экспресс-анализом на содержание меди в шлаке. По ходу операции оно снижается с 1,5 до 0,5 %, при этом содержание серебра в шлаке снижается с 20 до 2–5 кг/т. В ходе операции восстановления продолжается разогрев шлакового расплава, в результате чего увеличивается тенденция к возгонке селена и теллура. Поскольку операция характеризуется восстановительными условиями, вероятно имеет место их возгонка в элементной форме с дальнейшим окислением до оксидов уже в газовой фазе.

По завершении стадии восстановления осуществляют интенсивное перемешивание расплава сжатым воздухом с целью коалесценции (укрупнения) дисперсных частиц металлической фазы — операция «разделки масс».

Проводят отстаивание расплава: укрупненные корольки металла, имеющие более высокую удельную массу, чем у шлака, концентрируются на дне ванны, образуя слой металла. В ходе операций восстановления, разделки и отстаивания постепенно увеличивается температура расплава с 1100 до 1300 °С. Отстаивание шлака ведут в течение двух часов, после чего шлак сливают в три приема по мере прогрева расплава сверху вниз.

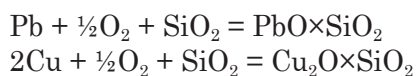
Цикл плавки, начинающийся с операции расплавления шихты и заканчивающийся сливом шлака, называется наплавлением. За одну плавку проводят от двух до четырех наплавлений. Число операций наплавления увеличивается с уменьшением содержания благородных металлов в шихте и степени выработки печи. После достижения достаточного количества металла на дне ванны наплавления прекращают и начинают операцию рафинирования металла.

Черновой металл содержит, кроме благородных металлов, свинец, медь, теллур и селен. Задачей дальнейшего рафинирования металла является удаление примесей и получение серебряно-золотого сплава, содержащего 95–98 % серебра и 2–5 % золота.

Примеси халькогенов представлены как в элементном виде, так и халькогенидами и формируют штейновую фазу. Удельная масса штейна меньше, чем у металлической фазы, поэтому он находится на поверхности черного металла.

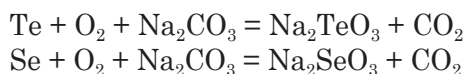
С целью удаления штейна применяют операцию бесфлюсовой продувки, перемешивая расплав сжатым воздухом при окислительном режиме работы горелки. Происходит окисление халькогенов и халькогенидов и удаление селена в виде диоксида в газовую фазу. Частично подобному воздействию подвергаются теллур и его соединения. Длительность бесфлюсовой продувки достигает от 8 до 16 часов. После этой операции металл содержит примеси меди, свинца, теллура и некоторое количество селена.

При рафинировании металла используется известный прием для удаления примесей путем наведения шлаков. Для ошлакования оксидов цветных металлов (Cu, Pb) используется кварц; для связывания теллура и остатков селена применяют соду. Наведение содового и силикатного рафинировочного шлака проводят попеременно. При продувке с песком происходит окисление и ошлакование свинца и меди:



Свинец, имея большее сродство к кислороду, окисляется в первую очередь, поэтому первые съемы очистки обогащены этим металлом. В последующих съемах увеличивается содержание меди при снижении содержания свинца. Получаемый при силикатной продувке шлак, называемый «медистой очисткой», гребками удаляют с поверхности металла в шлаковые тележки.

После съема «медистой очистки» черновой металл продувают с содой. При этом происходит окисление халькогенов и взаимодействие их с содой:



Содовый шлак, подобно медистой очистке, снимают с поверхности металла, собирая в шлаковые тележки; шлак является сырьем для производства селена и теллура. Поскольку основная масса селена удаляется из шихты на предшествующих операциях (расплавлении шихты и бесфлюсовой продувке), в содовом шлаке преобладает теллур; соотношение содержания

теллура и селена в нем составляет не менее 10. В содовом шлаке также присутствует свинец в форме NaPbO_2 и соединения меди.

Цикл силикатной и содовой продувки металла выполняют несколько раз до получения товарного серебряно-золотого сплава. Очищенный сплав разливают в слитки и отправляют на переработку в аффинажное отделение.

Таким образом, селен и теллур при плавке шлама концентрируются в содовом шлаке и продуктах очистки отходящих газов печей плавки шлама (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Типичный химический состав продуктов плавки шлама, %

Продукт	Химический состав							
	Pb	Cu	Sb	Se	Te	SiO_2	Ag	Au
Силикатный шлак	20–30	0,2–0,4	7–8	0,1–0,3	0,1–0,2	28–30	0,3	0,003
Пыль	25–35	0,05–0,06	10–20	10–15	5–10	–	0,02	0,001
Содовый шлак	2–5	1–4	5–10	3–7	10–30	–	0,5	0,005
Медистая очистка	5–15	6–12	3–5	0,5–1	3–10	–	0,5	0,01
Серебряно-золотой сплав	–	–	–	0,001	0,005	–	95	3

2.7. Очистка отходящих газов плавки шлама

Газоочистные сооружения химико-металлургического цеха ОАО «Уралэлектромедь» включают несколько ступеней очистки отходящих газов отражательных печей (рис. 6.8)

1. «Горячая» осадительная камера расположена непосредственно после борова печи. Здесь происходит осаждение крупной пыли, которая образуется в основном за счет механического пылеуноса шлама.

2. Скруббер испарительного охлаждения (СО), расположенный после горячей камеры, предназначен для снижения температуры обрабатываемого газа. Охлаждение происходит за счет орошения газов обратным раствором.

3. Скруббер Вентури (СВ) предназначен для доочистки газа после скруббера охлаждения от пыли и газообразных соединений халькогенов и мышьяка.

4. Электрофильтр (ЭФ) предназначен для санитарной доочистки газа до требования норм ПДК.

5. «Холодная» осадительная камера предназначена для сбора капель жидкости с ультратонкой пылью, конденсирующихся в санитарной трубе.

Тяга в системе газоочистки создается мельничными вентиляторами, которые расположены после скруббера Вентури. Таким образом, участок газохода до скруббера Вентури находится под разрежением, а электрофильтр,

и «холодная» осадительная камера — под давлением. Фактически последние два агрегата также находятся под некоторым гидростатическим разрежением, создаваемым за счет высоты санитарной трубы.

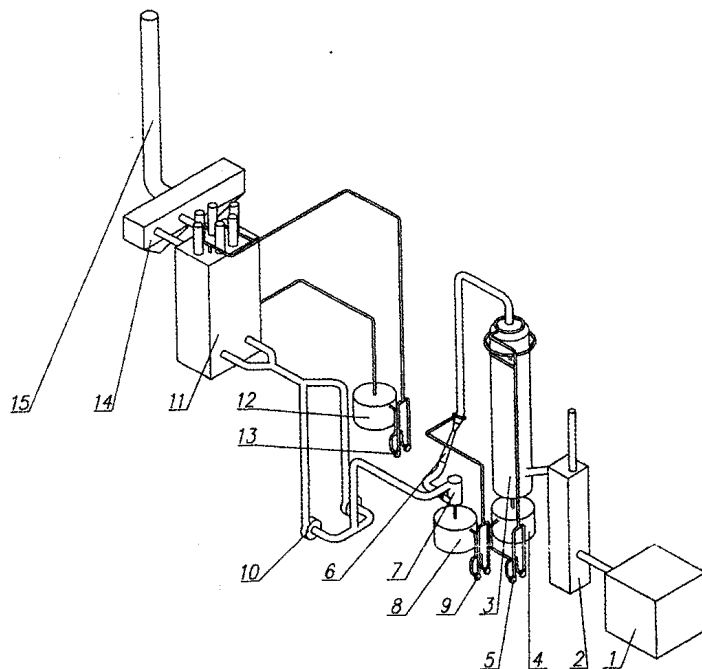


Рис. 6.8. Аппаратурная схема газочистных сооружений плавки шлама:

1 — плавильная печь; 2 — пылеосадительная камера; 3 — полный скруббер орошения; 4, 8, 12 — циркуляционные баки; 5, 9, 13 — насосы циркуляции; 6 — скоростной скруббер Вентури; 7 — циклонный каплеуловитель; 10 — дымососы; 11 — мокрый полимерный электрофильтр ЭТМ; 13–14 — расширительная камера; 15 — санитарная труба

При пирометаллургических операциях плавки шлама газовая фаза обогащается окисленными соединениями — диоксидам селена и теллура (стадия окисления) или возгонами халькогенов (стадия восстановления). Кроме селена и теллура в газовую фазу переходят сера в виде диоксида SO_2 , образующегося при разложении сульфатов свинца, возгоны свинца, сурьма и мышьяк в виде оксидов, а также летучие хлориды металлов. По ходу газового тракта отходящие газы охлаждаются. Из печи газы уходят с температурой 1200–1300 °С, в горячей осадительной камере в результате организованного подсоса воздуха температура снижается до 200–300 °С. При этом происходит конденсация теллура, свинца, сурьмы и их соединений. Далее, в скруббере испарительного охлаждения, температура газа снижается до 50–60 °С, что способствует интенсификации процесса конденсации возгонов, начавшегося в горячей осадительной камере. Кроме того, нали-

чие жидкой фазы (орошающего раствора) подразумевает протекание процесса абсорбции соединений селена и мышьяка водой.

Данные исследований состава газовой фазы на различных участках газохода (табл. 6.6) показывают, что в горячей осадительной камере совместно со скруббером охлаждения улавливается около 30–40 % пыли, в скруббере Вентури — еще 96–98 % пыли, селена и теллура и 90 % свинца. Суммарная степень очистки от пыли и примесей на этих агрегатах достигает 99 %.

Таблица 6.6

Средние значения потока пыли и некоторых элементов по газовому тракту ГОС, г/с

Агрегат ГОС	Пыль	Селен	Теллур	Свинец
Вход в горячую осадительную камеру	13,5	2,5	0,7	0,06
Вход в скруббер Вентури	8,3	1,4	0,4	0,04
Выход из скруббера Вентури	0,34	0,03	0,008	0,004

2.8. Характеристика продуктов очистки газов от плавки шлама

Растворы улавливания и пыль газоочистки наряду с содовым шлаком служат основными исходными материалами для последующего извлечения селена и теллура; состав их приведен в табл. 6.7.

К основным элементам, составляющим продукты газоочистки, кроме селена и теллура, относят свинец, сурьму, мышьяк, серу и хлор.

Таблица 6.7

Элементный состав растворов отделения очистки газов ХМЦ

Раствор	Концентрация, г/дм ³ (содержание в твердом, %)								
	H ₂ SO ₄	Se	Te	S	As	Sb	Cl	Pb	Ag
Орошения СО	134	127	12	41	26	0,7	9	—	—
Орошения СВ	153	132	12	35	23	0,2	5	—	—
Орошения ЭФ	23	1,5	—	—	—	—	—	—	—
Пыль	—	15	9	3	2,5	15	0,2	23	1,7

При орошении газового потока происходит абсорбция газообразных веществ раствором, а затем химическое взаимодействие их с водой или другими компонентами раствора. Твердые и сконденсированные вещества смачиваются водой и образуют твердую фазу. Осадок также формируется из веществ, образованных в результате химических взаимодействий, протекающих в водной фазе.

Селен в газовой фазе находится в виде диоксида селена SeO_2 и в элементной форме. SeO_2 образуется на стадии расплавления шлама вследствие окисления кислородом селенидов серебра, меди, свинца. Элементный селен образуется в результате возгонки на восстановительных стадиях плавки. При охлаждении газовой фазы в осадительной камере и скрубберах испарительного охлаждения селен находится в виде сконденсированных возгонов. Диоксид селена образует селенистую кислоту, а элементный селен, не взаимодействуя ни с серной, ни с соляной кислотами, практически полностью переходит в твердую фазу.

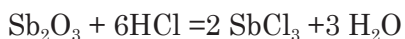
Сера, присутствуя в отходящих газах в форме диоксида, поглощается орошающим раствором и взаимодействует с селенистой кислотой, окисляясь до серной кислоты и восстанавливая селен до элементного. Распределение селена между пылью и раствором зависит от соотношения селена и серы в проплавляемой шихте. В шламе содержится больше серы, чем в оборотных продуктах, той же пыли. Соответственно, если в шихте преобладает шлак, то степень перехода селена в пыль выше, чем в случае преобладания в шихте оборотной пыли. В среднем распределение селена между раствором и пылью составляет соответственно 52 и 43 % (остальное — содовый шлак, силикатный шлак и потери).

Мышьяк в газовую фазу переходит в результате термической диссоциации арсенатов при плавке в виде оксидов. Последние, контактируя с жидкой фазой, растворяются в ней, образуя мышьяковую и мышьяковистую кислоты.

В растворе происходит взаимодействие части арсенит- и арсенат-ионов с ионами свинца и прочих тяжелых цветных металлов с образованием труднорастворимых солей. Выход мышьяка в раствор и пыль составляет соответственно 63 и 37 %.

Теллур и *сурьма* находятся в растворе благодаря наличию в нем хлорид-ионов. Переход теллура в газовую фазу при плавке происходит в результате окисления теллуридов при окислительном плавлении и бесфлюсовой продувки. В первом случае в основном образуется диоксид теллура, а во втором — возгоны теллура элементного. Диоксид теллура при температуре, характерной для процессов в плавильной печи, в значительной степени находится в газообразном состоянии. Далее, по мере движения по газовому тракту и снижения температуры газа, происходит конденсация этого вещества. При контакте с раствором газоочистки диоксид теллура взаимодействует с хлорид-ионом, образуя растворимый хлорид теллура. Не исключено также образование растворимого оксисульфата теллура в результате взаимодействия диоксида теллура или элементного теллура с серной кислотой.

Оксид сурьмы, находясь в газовой фазе, при контакте с раствором газоочистки образует растворимый хлорид.



Значительная часть теллура и сурьмы, не прореагировавшая с раствором и не перешедшая в него, переходит в твердую фазу: теллур — в виде диоксида либо в элементной форме, сурьма — в виде оксида или гидроксида. Возможно образование труднорастворимых сложных солей на основе сурьмы и сульфат-ионов.

В раствор газоочистки переходит около 10 % теллура, поступающего на плавку, а в пыль — около 40 % теллура. Оставшаяся часть теллура распределена между содовым шлаком и рафинировочными шлаками («медистой очисткой»). Около 30 % поступившей на плавку сурьмы переходит в пыль. Выход сурьмы в раствор не превышает 1 %. Существенный канал вывода сурьмы — силикатный шлак, куда переходит более половины ее поступления.

Свинец в газовой фазе также находится в виде оксида либо возгонов металлического свинца. В растворе газоочистки сначала растворяется в виде хлоридов, затем происходит вторичное взаимодействие с сульфатными, селенитными и арсенатными ионами с образованием соответствующих малорастворимых солей в составе пыли.

Хлор переходит в газовую фазу в результате возгонки хлоридов серебра и свинца из состава шлама при плавке и далее — в раствор.

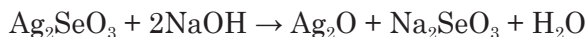
Выше изложенная информация дает первое представление о вещественном составе пыли и раствора. Селен в пыли представлен элементной формой и в виде неотмытой селенистой кислоты, причем доля «водорастворимого» селена составляет порядка 70 % от общего его количества. Теллур находится в пыли в форме диоксида, а в растворе — в форме хлорида. Детальный состав получаемых продуктов оценивается по результатам их химического и фазового анализов.

Глава 3. Поведение селена и теллура при аффинаже

Серебряно-золотой сплав, содержащий теллур и селен, поступает на аффинаж. Его растворяют в азотной кислоте с получением серебряного раствора и золотосодержащего шлама. В дальнейшем раствор подвергают гидролитической и сорбционной очистке, после чего из него извлекают серебро методом электроэкстракции. Золотосодержащий шлам подвергают обработке (кондиционированию) в крепком растворе азотной кислоты для растворения остатков серебра, после чего направляют на «царскowodочное» растворение и осаждение товарного золота.

В процессе растворения сплава селен окисляется азотной кислотой и переходит в раствор в форме селенистой кислоты. Растворение сплава сопровождается снижением концентрации свободной HNO_3 . В этих условиях селен осаждается в форме селенита серебра. При азотнокислом кондицио-

нировании частично происходит обратный процесс и накопление в нем селена, т. к. раствор кондиционирования объединяется с раствором, поступающим на растворение сплава. Поэтому для удаления селена из оборотной системы производят периодическое кондиционирование золотосодержащего шлама в растворах гидроксида натрия.



Образующийся раствор направляют на селеновый передел. Селен, оставшийся в шламе, эффективно удаляется из него при плавке гранул.

Теллур в процессе аффинажа серебряно-золотого сплава в целом ведет себя аналогично селену, однако в обороте не накапливается, т. к. удаляется из раствора при его гидролитической очистке и возвращается на плавку шлама.

Контрольные вопросы

1. Для чего необходимо классифицировать шламовую пульпу?
2. Каков химизм процесса обезмеживания шлама?
3. Какие печи используют для сушки шлама и почему?
4. Из каких стадий состоит процесс плавки шлама, какова цель каждой стадии?
5. Каков состав шихты при плавке шлама и оборотных продуктов?
6. Какие стадии очистки включает процесс обработки отходящих газов плавильных печей?
7. Как распределяются селен и теллур по продуктам газоочистки?

РАЗДЕЛ 7. Технология получения селена и теллура

Продукты очистки отходящих газов плавки шлама — пыль и раствор газоочистки, а также содовые шлаки с плавки являются исходным сырьем для производства селена и теллура. На рис. 7.1 показана принципиальная технологическая схема получения селена и теллура в ХМЦ «ОАО Уралэлектромедь». Первичная переработка пыли и раствора осуществляется по взаимосвязанной технологической схеме, конечными продуктами которой являются гидратный теллуровый кек и селеновый раствор.

Глава 1. Переработка продуктов пылеулавливания и газоочистки

Принцип гидрометаллургической переработки промпродуктов с целью извлечения селена и теллура основан на их различной растворимости в нейтральных растворах. Селен в форме селенит-иона, будь то в виде селенистой кислоты или селенита щелочных металлов, обладает хорошей растворимостью при всем диапазоне значений pH и при нейтрализации будет оставаться в растворе. Растворимость теллура в форме теллурит-иона, напротив, резко снижается в интервале pH 0–8, обуславливая осаждение теллура в виде гидроксида. Таким образом, нейтрализация щелочных либо кислых растворов, содержащих селен и теллур в виде селенитов и теллуритов, обеспечит переход теллура в гидратный осадок при том, что соединения селена останутся в растворе.

Технологическая схема получения селена и теллура включает выщелачивание пыли в щелочном растворе, нейтрализацию полученного щелочно-селенитно-теллуритного раствора кислым раствором газоочистки. Твердый гидратный теллуровый кек направляется на производство теллура, а нейтрализованный раствор поступает на извлечение селена.



Схема производства селена предусматривает упаривание нейтрализованного раствора для увеличения концентрации селена и восстановление элементного селена. Упаренный раствор перед восстановлением объединяют с селеновым раствором улавливания обжиговых газов печи обжига селена. Свежеосажденный селен после восстановления подвергают очистке щелочным кондиционированием, плавкой и возгонкой, в результате чего получают селен марок СТ-1 (99 % Se) и СТ-0 (99,8 % Se).

Технологическая схема производства теллура начинается с получения теллуритного раствора путем щелочного выщелачивания гидратного теллуристого кека и водного выщелачивания содового шлака. Черновой теллур из полученного раствора выделяют электроэкстракцией. После рафинирования черного теллура получают теллур марок Т-1 (99,3 % Te), Т-У (99,95 % Te) и Т-СТ (99,98 % Te). Выщелачивание пыли осуществляют в щелочных растворах с концентрацией гидроксида натрия 50–80 г/дм³. Для выщелачивания используется также отработанный содово-щелочной раствор после электроэкстракции теллура, содержащий 50–80 г/дм³ NaOH, 5–20 г/дм³ Te и столько же селена.

При получении теллуритного раствора свинец, присутствующий в составе пыли в виде сульфата и оксида, может переходить в раствор. Особенно растворим при таких условиях сульфат свинца. Селен находится в составе пыли в виде элементного селена, селенит-иона (остатки раствора газоочистки) и малорастворимого селенита свинца PbSeO₃. Селен элементный в щелочных растворах может растворяться по реакции диспропорционирования. Однако данная реакция обратима и протекает в сторону образования конечных продуктов при высокой температуре и концентрации щелочи. Поэтому при выщелачивании пыли переход в раствор элементного селена в заметных количествах не происходит и его остаточное содержание в кеке после выщелачивания достигает 9–10 %. Селенит свинца, напротив, подвержен воздействию щелочи, при котором происходит переход селенита в раствор в форме натриевой соли



Необходимо обеспечивать максимальный переход теллура в раствор при минимальном растворении соединений свинца. Процесс растворения теллура и свинца интенсифицируется с увеличением концентрации щелочи и температуры. Оптимальными условиями выщелачивания считаются — 50–80 г/дм³ NaOH, температура (50–70 °С), Т: Ж 1:3–5. Концентрация свинца в растворе достигает 5 г/дм³. Свинец, перешедший в раствор, осаждают в виде сульфида, добавляя к окончанию выщелачивания сульфид натрия.

Процесс выщелачивания протекает за 1–2 часа. При этом убыль массы составляет 20–50 %; в раствор извлекается до 60 % селена и 90 % теллура.

Достаточно полно переходит в раствор мышьяк. Химический состав продуктов выщелачивания представлен в табл. 7.1.

Таблица 7.1

**Химический состав кека (%)
и раствора (г/дм³) щелочного выщелачивания пыли**

Продукт	Содержание (концентрация), % (г/дм ³)						
	Te	Se	Pb	Sb	As	S	Ag
Кек	2–4	9–12	18–35	10–20	0,5–3	0,5–2,5	2–3
Раствор	20–40	20–40	0–0,5	8–12	10–15	–	0

Выщелачивание ведут в обогреваемом реакторе с механической мешалкой. В реактор заливают оборотный теллуrowый раствор, загружают кек непосредственно с фильтр-пресса, концентрацию щелочи доводят до значения 50–80 г/дм³, добавляя концентрированную щелочь из расходного бака. В ходе процесса происходит снижение концентрации щелочи, поэтому ее периодически контролируют и корректируют.

Для фильтрации используют камерно-мембранный фильтр-пресс. Полученный кек промывают слабокислым раствором промывки электрофильтра, отжимают сжатым воздухом, разгружают и направляют на плавку. Щелочной раствор с фильтр-пресса поступает в реактор нейтрализации.

Для разделения селена и теллура щелочной раствор подкисляют до pH 5–6, используя кислый раствор со стадии системы очистки газов. При нейтрализации происходит образование гидроксида теллура (рис. 7.2)

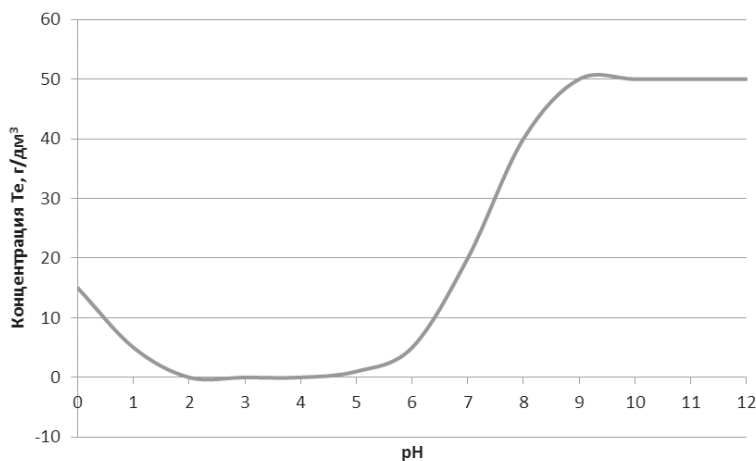
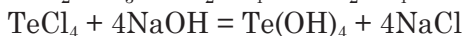


Рис. 7.2. Зависимость остаточной концентрации теллура в растворе от pH

Подобным образом ведет себя сурьма. Использование нейтрализации позволяет получать относительно богатые по селену растворы и гидратный кек с высоким содержанием теллура.

Нейтрализацию проводят в реакторе, оснащенном механической мешалкой и системой циркуляции пульпы с помощью байпасной линии; в байпасной линии установлен рН-метр для контроля полноты нейтрализации. После окончания нейтрализации пульпу фильтруют на камерном фильтр-прессе. По заполнении фильтр-пресса гидратным кеком его тщательно промывают водой, разгружают и направляют на переработку с целью получения теллура. Нейтрализованный раствор поступает на упаривание и дальнейшее восстановление селена. Упаривание раствора производят в выпарном реакторе с мешалкой и паровой рубашкой для нагрева раствора. В результате упаривания образуется упаренный раствор и небольшое количество солей, которые направляют на плавку или обжиг.

Глава 2. Производство селена

На рис. 7.3 изображена аппаратная схема производства селена.

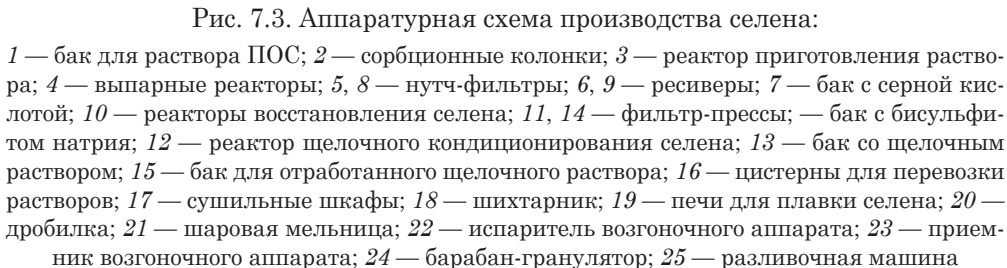
2.1. Обжиг полуфабрикатов в печи обжига селена (ПОС)

Некоторая часть пыли и кека ее выщелачивания поступает на окислительный обжиг. Цель обжига — удаление селена из материала окислением кислородом воздуха до диоксида и его возгонка.

Пыль, как известно, содержит селен в элементной форме и в виде селенитов натрия, серебра, меди, свинца. Окисление элементного селена протекает при температуре выше 300 °С. Селенистая кислота при нагреве до 60–100 °С разлагается на оксид селена и воду.

Термическое разложение селенитов меди и свинца происходит ступенчато. Сначала выделяется часть диоксида селена с образованием промежуточных соединений. При дальнейшем нагреве до температуры выше 550 °С диссоциация продолжается с образованием оксидов металлов и диоксида селена. Селенит натрия более устойчив к нагреву, температурный интервал его разложения на диоксид селена и щелочь находится в интервале 600–1200 °С. Поэтому при направлении на окислительный обжиг материалов, содержащих остатки щелочного раствора, например кеков щелочного выщелачивания пыли, необходима качественная отмывка.

Обжиг ведут при температуре 620–630 °С. Это обеспечивает удаление более 95 % селена до остаточного содержания 0,5–1 %. Суммарный цикл — нагрев (6 часов), обжиг (6–8 часов) и охлаждение (около 12 часов) составляет



1 — бак для раствора ИОС; 2 — сорбционные колонки; 3 — реактор приготовления раствора; 4 — выпарные реакторы; 5, 8 — нутч-фильтры; 6, 9 — ресиверы; 7 — бак с серной кислотой; 10 — реакторы восстановления селена; 11, 14 — фильтр-прессы; — бак с бисульфитом натрия; 12 — реактор щелочного кондиционирования селена; 13 — бак со щелочным раствором; 15 — бак для отработанного щелочного раствора; 16 — цистерны для перевозки растворов; 17 — сушильные шкафы; 18 — сихтарник; 19 — печи для плавки селена; 20 — дробилка; 21 — шаровая мельница; 22 — испаритель возгоночного аппарата; 23 — приемник возгоночного аппарата; 24 — барабан-гранулятор; 25 — разливочная машина

порядка 24 часов. Необходимость охлаждения печи перед разгрузкой связана с сильным газовыделением в рабочую зону при разгрузке горячего огарка и значительно ограничивает производительность данного типа печей.

Аппарат для обжига — печь ПОС (печь обжига селена). Установка (рис. 7.4) представляет собой герметичную камерную печь с фронтальной загрузкой.

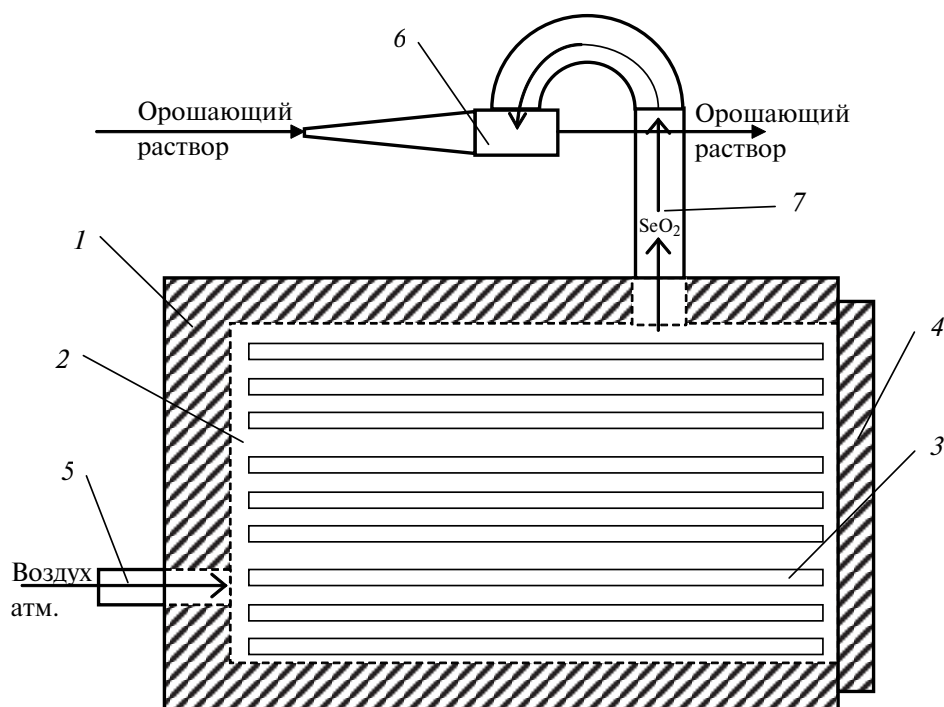


Рис. 7.4. Схема обжиговой печи селена

Пространство между наружным корпусом печи (1) и рабочей камерой (2) футеровано шамотным кирпичом, внутри футеровки с боковых поверхностей рабочей камеры расположены электронагреватели. Наружный корпус и рабочая камера выполнены из жаростойкой стали (марка ЭИ-943). Обжигаемый материал помещается в печь на девяти противнях (3), которые устанавливаются на специальные направляющие. После загрузки плотно закрывают дверь печи (4) и включают нагрев. Воздух поступает в печь через патрубок (5) во внутренний коллектор печи и распределяется по пространству рабочей камеры, вступая в реакцию с компонентами обрабатываемого материала. Газ, насыщенный диоксидом селена, эвакуируется через водоэжектор (6), по которому циркулирует орошающий раствор, выполняющий также функцию поглотителя диоксида селена. Если в газе обжиговой печи присутствует диоксид серы, то происходит осаждение части селена.

Насыщенный диоксидом селена газ поступает в водоэжектор через обогреваемую U-образную («барометрическую») трубу (7). Форма трубы исключает попадание раствора из водоэжектора внутрь печи. Обогрев барометрической трубы необходим для исключения конденсации диоксида селена на внутренней поверхности трубы вследствие охлаждения.

Система циркуляции раствора через водоэжектор является замкнутой. Раствор находится в специальном баке, из которого происходит перекачивание его на эжекцию. Слив раствора из эжектора направляется обратно в бак. Таким образом происходит увеличение концентрации селена в растворе до 100–150 г/дм³, после чего производится смена раствора. Насыщенный раствор откачивается на селеновый передел, а бак заполняется свежей водой. Обожженный материал, «пыль-огарок», направляют на плавку шлама.

2.2. Очистка раствора улавливания обжиговых газов от ртути

Сырье, перерабатываемое предприятиями медного дивизиона УГМК, характеризуется наличием в нем ртути. В процессе переработки она частично переходит в серную кислоту, являющуюся продуктом утилизации отходящих газов медеплавильных заводов. Поскольку серная кислота используется в медеэлектролитном и шламовом производстве, происходит концентрирование ртути в медеэлектролитном шламе. При плавке шлама ртуть, являясь легколетучим металлом, переходит в газовую фазу и концентрируется в растворах и, в основном, пыли газоочистки. При обжиге пыли ртуть переходит в газовую фазу и концентрируется в растворе, используемом для улавливания селена: содержание ртути в конечном растворе достигает 0,01–0,1 г/дм³. При дальнейшей его обработке ртуть соосаждается совместно с селеном, загрязняя его. В технологическом цикле предусмотрена очистка раствора ПОС от ртути. В растворах, получаемых при газоочистке, концентрация ртути ниже, чем в растворе ПОС, и составляет 0,01–0,001 г/дм³.

Цементация ртути. До 2010 года для очистки раствора ПОС от ртути использовали процесс цементации на алюминиевом порошке. В получаемом осадке, содержались, кроме ртути, металлический алюминий и до 60–65 % селена. Процесс цементации ртути протекает в две стадии: сначала происходит восстановление ионов Se (IV) до элементного на поверхности частиц алюминия; затем свежевосстановленный селен реагирует со ртутью, образуя нерастворимый селенид ртути HgSe. Таким образом, цементат состоит из элементного селена, селенида ртути и остатков осадителя — металлического алюминия. Утилизация и конечная переработка осадка остается проблемой, поэтому его временно складировуют.

Сорбция ртути. Перспективна сорбционная очистка растворов от ртути, в частности с использованием ионита Lewatit Monoplus MP-64. Этот сорбент относится к классу среднеосновных макропористых анионитов на ос-

нове стирола-дивинилбензола. Извлечение ртути на сорбенте достигает 95–99 %; емкость его достигает 260 г/дм³ Hg.

Сорбционная установка состоит из двух последовательно соединенных колонок, перед первой установлен проточный фильтр для улавливания механических примесей. Раствор поступает самотеком из бака, расположенного над колонками. Очищенный раствор перетекает в приемный бак, расположенный ниже колонок. Целесообразность установки двух колонок вытекает из механизма сорбции (рис. 7.5).

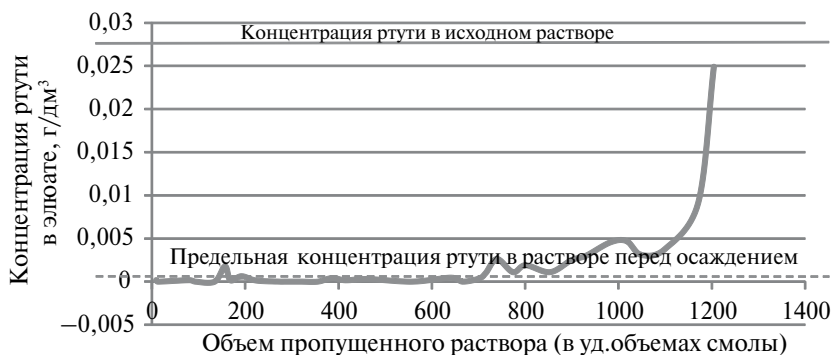


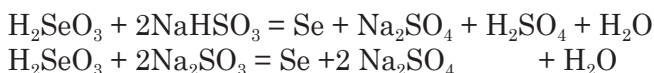
Рис. 7.5. Содержание ртути в растворе после сорбции

По мере насыщения сорбента, концентрация ртути в элюате увеличивается, тем не менее, оставаясь ниже, чем ее содержание в исходном растворе ПОС. Установка второй колонки гарантирует очистку раствора от вероятного «проскока». Таким образом, в первой колонке сорбируют основную часть ртути (80–90 %), а во второй обеспечивают необходимую конечную концентрацию ртути (не более 0,001 г/дм³). Такая схема гарантирует максимальное использование ресурса смолы, и снижает ее расход и затраты на ее приобретение. Периодически проводится контроль концентрации ртути в растворе после первой и второй колонок. При выравнивании концентрации ртути в исходном растворе и после первой колонки смолу в ней заменяют на свежую, и изменяют порядок подключения колонок. Насыщенную смолу направляют на специализированное предприятие, а раствор — на восстановление селена.

Перед восстановлением селена в реакторе смешивают упаренный нейтрализованный раствора от переработки продуктов газоочистки и кислый раствор ПОС. При необходимости раствор подкисляют до 100–120 г/дм³ H₂SO₄, непрерывно контролируют концентрацию ртути в смешанном растворе. Предусмотрена контрольная операция цементации на алюминиевом порошке. После приготовления раствор подвергают контрольной фильтрации для очистки от взвешенных частиц на нутч-фильтре и закачивают в реакторы восстановления селена.

2.3 Восстановление селена

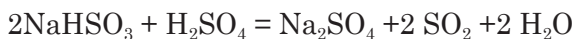
Восстановление селена из технологических растворов селенистой кислоты осуществляют концентрированным 40 %-ным раствором бисульфита натрия NaHSO_3 или (редко) сульфита натрия Na_2SO_3 . В процессе восстановления протекает окислительно-восстановительная реакция, в соответствии с которой ион селена (IV) восстанавливается до нулевой степени окисления, а сера сульфитная окисляется до сульфат-иона:



Окислительно-восстановительный потенциал бисульфита делает возможным также осаждение тяжелых цветных металлов (Cu, Pb), поэтому для гарантированного получения чистого селена актуальна предварительная очистка раствора сорбцией или нейтрализацией.

Процесс осуществляется в реакторе с механической мешалкой и водяной рубашкой для охлаждения раствора. В реактор заливают продуктивный селеновый раствор, затем начинают добавлять раствор бисульфита. Процесс восстановления селена сопровождается разогревом раствора. При нагреве раствора выше 40 °С резко увеличивается вероятность фазового перехода свежесаживаемого селена из «красной» аллотропной модификации в «серую». Этот процесс сопровождается «спеканием» селена и образованием крупных агрегатов, промывка которых от маточного раствора весьма осложнена.

Необходимую температуру раствора регулируют скоростью подачи бисульфита. Оптимальный интервал температуры раствора составляет 30–35 °С. Ближе к окончанию процесса, вследствие снижения концентрации селена и увеличения концентрации серной кислоты снижается также вероятность контакта ионов селенита и гидросульфита, что создает условия для протекания побочной обменной реакции бисульфита с серной кислотой, сопровождающий выделением диоксида серы:

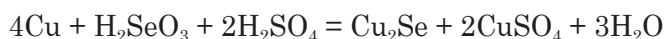


Более высокая температура способствует протеканию целевой реакции; поэтому при завершении процесса несколько увеличивают температуру раствора, не допуская при этом превышения ее более 40 °С для исключения «сваривания» селена.

Восстановлением с использованием бисульфита удастся достигнуть концентрацию селена в растворе 2–5 г/дм³; затем протекает только процесс разложения бисульфита. Раствор после осаждения отправляют на утилиза-

цию. Это основной источник потерь селена и в то же время — практически единственный канал вывода мышьяка из технологии шламового цеха. Состав этого раствора, г/дм³: 3–5 селена, 0,2–0,5 теллура, 10–15 мышьяка, 90–120 H₂SO₄. Пульпу свежесажженного селена фильтруют на фильтр-прессе, промывают водой и непосредственно с фильтр-пресса разгружают в реактор щелочного кондиционирования.

Известен процесс доизвлечения селена из отработанного кислого раствора цементацией с использованием порошка меди. При этом селен осаждается в виде селенида меди:



Только при нагревании раствора до 70–80 °С остаточная концентрация селена снижается до 0,1–0,2 г/дм³, что дает извлечение в цементат 95 % селена. Извлечение селена протекает селективно от мышьяка.

Возможно повторное использование селенового цементата в обороте, что гарантирует получение осадка, насыщенного селеном до 85–90 %. Избыточное содержание селена по сравнению со стехиометрическим для селенида меди (I) — 38 % объясняется протеканием реакции взаимодействия селенида меди с селенит-ионом:



Проект участка по доизвлечению селена из кислых отработанных растворов находится в стадии реализации. В качестве материала — цементатора планируется использовать отходы производства порошков меди. Полученный медно-селеновый цементат будет направляться на обезмеживание совместно со шламом. В результате медь будет переходить в раствор и возвращаться в медьэлектролитное производство, а селен останется в составе обезмеженного шлама:



2.4. Щелочное кондиционирование свежесажженного селена

Щелочное кондиционирование предназначено для удаления из селена до 99 % серы и мышьяка, а также вследствие нагрева пульпы, перевода селена из «красной» в «серую» модификации.

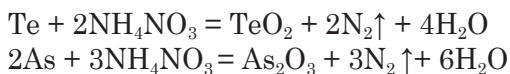
Операцию проводят в реакторе с механическим перемешиванием и паровой рубашкой. Заливают промывные воды от промывки селена, затем загружают селен и доводят концентрацию гидроксида натрия до 30–100 г/дм³, обеспечивая Ж: Т 3–5, продолжительность перемешивания 1–3 часа, темпе-

ратура 60–80 °С. В раствор частично переходит селен, особенно с увеличением концентрации щелочи и температуры. Это нежелательно, т. к. в селене уменьшается соотношение основного вещества к примесям. По завершении операции пульпу фильтруют на фильтр-прессе. Отфильтрованный раствор сливают в приемную емкость, его используют вновь для очередной операции кондиционирования. По мере роста числа оборотов раствора в нем увеличивается концентрация селена, серы и мышьяка. Как правило, число оборотов раствора составляет 3–5, после чего его направляют на подкрепление циркуляционных растворов отделения газоочистки. Состав отработанного раствора щелочного кондиционирования, г/дм³: 5–10 селена, 1–1,5 теллура, 5–10 мышьяка, 20–50 гидроксида натрия.

На фильтр-прессе осадок селена промывают холодной, затем горячей водой до достижения pH 5–6 промывных вод. При этом происходит «сваривание» селена в серую модификацию. Промытый осадок селена разгружают на поддоны и направляют на дальнейшую переработку.

2.5. Плавка селена

Селен переплавляют с добавлением нитрата аммония, который вводят для окисления содержащихся примесей мышьяка и теллура и перевода их в шлак:



Частично окисляется и селен, переходя в газовую фазу в виде диоксида селена (до 0,4–0,6%):



Перед плавкой селен сушат в электропечи при температуре 80–135 °С не менее 8 часов до остаточной влажности 3–5 %. В высушенный селен подшихтовывают 1–7 % аммиачной селитры.

В шлаке селен оказывается в результате механического захвата при его снятии. Плавку селена осуществляют при 270–370 °С. Возможна и более низкая температура — 210–230 °С, что обусловлено температурой плавления селитры 170 °С и селена 219 °С и способствует росту извлечения селена в рафинированный продукт. Выход шлака тоже относительно невелик — 2–5 % от массы селена; состав шлака, %: 35–50 Se, 2–6 Te, 0,5–0,9 Sb, 0,5–1,0 As.

Печь для плавки селена представляет собой металлический котел с электрическим обогревом и с теплоизолированной боковой поверхностью. Сверху агрегат плотно закрывается крышкой. Печь оборудована устройством для

перемешивания расплава и механизмом для наклона для удаления из нее шлака. Расплав рафинированного селена разгружают через нижний сливной канал.

В печь загружают 60–100 кг шихты и расплавляют при перемешивании в течение 0,5–2 часов. После расплавления первой партии сырья подгружают вновь шихту, набирая до 300 кг расплава.

После полного расплавления шихты отключают перемешивание и выдерживают расплав при рабочей температуре с течение 0,5 часа. Перед сливом расплава включают разогрев сливных вентилей и каналов. При разогреве их до 400 °С открывают сливной клапан и сливают расплав в испаритель возгоночного аппарата, после чего печь наклоняют и удаляют из нее шлак.

Селен товарной марки разливают в изложницы; после охлаждения слитки дробят в щековой дробилке до крупности не более 35 мм, измельчают в шаровой мельнице, просеивают через сита на вибростенде и упаковывают.

При разливке в зависимости от режима охлаждения затвердевает стекловидный (аморфный) селен либо кристаллический. Измельченный стекловидный селен при длительном хранении склонен к образованию прочных агломератов, что нежелательно. Кристаллический селен такими свойствами не обладает.

Для придания устойчивости к стекловидному селену достаточно подшихтовать некоторое количество кристаллического. Часть слитков селена подвергают перекристаллизации: слиток стекловидного селена нагревают в сушильном шкафу до 200–220 °С, после чего медленно охлаждают вместе со шкафом до 80–100 °С. Температурный график обработки селенового слитка и внешний вид селена до и после перекристаллизации представлены на рис. 7.6. Получаемый селен соответствует ГОСТу для марки «Селен технический, СТ-1».

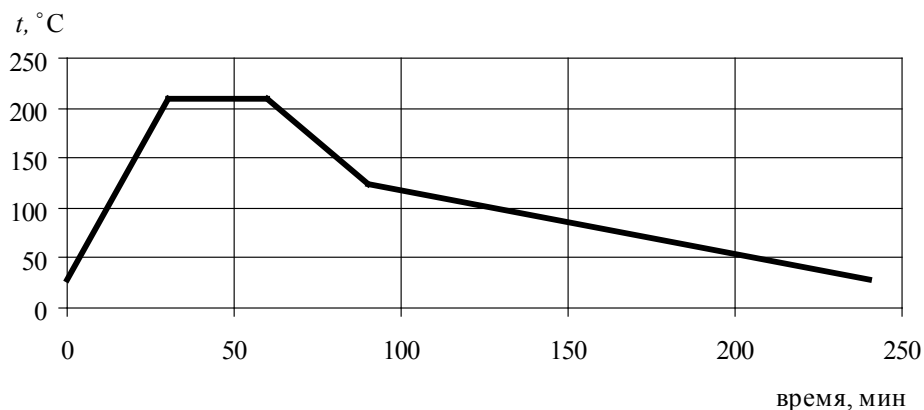


Рис. 7.6. Температурный график перекристаллизации селена

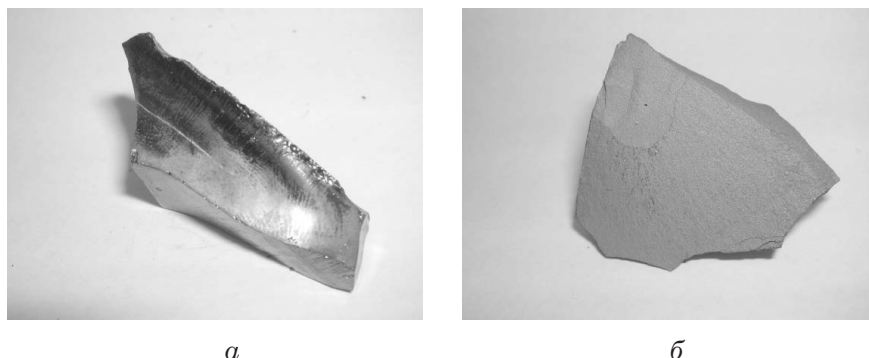


Рис. 7.7. Селен до перекристаллизации (а), селен после перекристаллизации (б)

2.6. Возгонка, гранулирование и разливка селена

Для производства более чистого селена марки СТ-0 его подвергают операции возгонки. При нагреве селена в испарителе возгоночной установки происходит интенсивное его испарение. Пары селена через трубку попадают в конденсатор, где образуется фаза рафинированного селена. В основе процесса — различие в величине упругости паров селена и сопутствующих примесей. Менее летучие примеси остаются в кубовом остатке испарителя. Более летучие примеси выносятся из конденсатора и оседают в ловушках вакуумной системы.

Операцию возгонки проводят следующим образом: в испаритель заливают расплав селена из плавильной печи; после этого печь герметично закрывают, включают вакуумный насос до достижения остаточного давления в возгоночном аппарате не более 270 Па; затем включают нагрев испарителя и процесс ведут при температуре испарителя 380–410 °С.

Контролируют температуру в «шейке» аппарата, соединяющей испаритель и конденсатор. Температура в шейке при протекании возгонки составляет 300–370 °С и резко снижается при завершении. Об этом же свидетельствует резкое повышение температуры в испарителе. Отключают нагрев испарителя и включают нагрев конденсатора для расплавления и разогрева селена в нем перед разливкой. Включают также нагрев сливного вентиля. При разогреве селена в приемнике до температуры 270–360 °С начинают разливку селена, используя гранулятор или разливочную машину.

Перед сливом селена на барабан гранулятора или изложницы разливочной машины их протирают спиртом и открывают подачу воды с целью охлаждения поверхности контакта на грануляторе либо на разливочной машине. После разогрева сливной трубы «головки» гранулятора до температуры 250–300 °С в нее поступает расплав селена. Через фильтры, рас-

положенные снизу, селен в виде капель стекает на вращающийся барабан гранулятора или по сливной трубе — в изложницы разливочной машины.

Гранулы селена снимаются с барабана при помощи ножа, расположенного навстречу вращения барабана, и собираются в бункере. Величину гранул 2–7 мм регулируют изменением температуры расплава в головке: с понижением температуры размер гранул уменьшается. На разливку в слитки на изложницы разливочной машины расплав селена подается через вентиль конденсатора по желобу. Вес слитка составляет 1–6 кг.

Установка плавки, возгонки и гранулирования селена расположена на двух уровнях. На верхней отметке расположены бункер для технического селена, шихтарник и три плавильные печи. Плавильные печи соединены между собой единым сливным желобом, теплоизолированным и электрообогреваемым. Слив желоба направлен непосредственно в испаритель возгоночного аппарата. Предусмотрен слив селена из каждой печи непосредственно в изложницы для производства селенового порошка.

На нижней отметке расположены возгоночный аппарат, гранулятор, разливочная машина и насосы вакуумной системы. Возгоночный аппарат состоит из испарителя и конденсатора, или приемника, сообщающимися между собой по верху соединительной шейкой. Испаритель, приемник и шейка имеют изолированные друг от друга зоны нагрева. Испаритель, кроме того, оборудован обогреваемым сливным патрубком.

На разливочной машине карусельного типа установлено 36 изложниц, которые имеют проточное водяное охлаждение через кожух. Основу вакуумной системы составляет масляный насос АВЗ-3, обеспечивающий требуемый вакуум. Для создания предварительного вакуума предназначен форвакуумный насос.

Наличие широкого спектра примесей, жесткие требования к качеству получаемого товарного селена осложняют технологию его производства. Например, «Кыштымский медеэлектролитный завод (КМЭЗ)» использует технологию прямого осаждения селена из растворов улавливания обжиговых газов. После возгонки такого селена образуется продукт, соответствующий марке СТ-1. Это возможно благодаря отсутствию в сырье ртути и малому количеству теллура.

Сырье Балхашского медеплавильного комбината (Казахстан) по составу приближено к сырью уральских месторождений; селен получают по упрощенной технологии (аналогично практике КМЭЗ). В результате получаемый продукт содержит не более 90 % Se и продается как полуфабрикат для производства чистого продукта.

Технология производства селена ОАО «Уралэлектромедь», несмотря на сложный состав сырья обеспечивает получение очень чистого продукта. Достигается это за счет нескольких стадий очистки как на гидрохимической стадии (нейтрализация, несколько стадий фильтрации, сорбция рту-

ти), так и на стадии обработки осажденного селена (щелочное кондиционирование, плавка, возгонка). В табл. 7.2 приведен химический состав селена, получаемого на различных стадиях очистки селена. Из этих данных следует, что уже свежесажженный «красный» селен по многим примесям соответствует марке СТ-1.

Таблица 7.2

Состав селена с различных стадий рафинирования, %

Химический элемент	Различные стадии рафинирования селена, %					
	красный	серый	плавленный	возгонка	СТ-0	СТ-1
Se	97	99	99,8	99,8	99,8	99,0
S	0,1	0,04	0,003	0,003	0,005	0,005
Te	0,07	0,022	0,011	0,009	0,05	0,1
Cu	0,008	0,015	0,0003	<0,00025	0,002	0,005
Al	0,0012	0,0012	0,0009	<0,0009	0,005	0,005
As	0,052	0,0021	<0,001	<0,001	0,003	0,005
Fe	0,0017	0,014	0,002	0,002	0,005	0,01
Pb	0,013	0,007	0,0013	<0,0005	0,002	0,005
Hg	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,001	0,005

Химический состав селена после щелочного кондиционирования «серого» позволяет рассчитывать на получение марочного селена без последующей плавки и возгонки. Селен после плавки и возгонки с большим запасом соответствуют товарным маркам.

Наличие оборудования для грануляции, разливки слитков и производства селенового порошка позволяет производить широкий ассортимент продукции.

Сведения об организации контроля технологических параметров операций производства селена систематизированы в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Контроль технологических параметров при производстве селена

Операция	Контролируемые параметры	Интервал
Обжиг пыли	Температура в печи	620–630 °С
	Продолжительность обжига	6–8 ч
	Разрежение в печи	0,01–0,02 МПа
	Максимальная концентрация селена в растворе орошения	100–180 г/дм ³
	Температура орошающего раствора	Не более 60 °С
Нейтрализация растворов газоочистки	Кислотность (щелочность) раствора, ед. pH	6–7
	Концентрация селена в нейтрализованном растворе, г/дм ³	Не менее 80

Окончание табл. 7.3

Операция	Контролируемые параметры	Интервал
Сорбционная очистка раствора ПОС от ртути	Скорость пропускания раствора через колонку.	Не более 2 удельных объемов в час
	Концентрация ртути в очищенном растворе	Не более 0,001 г/дм ³
Приготовление раствора восстановления селена	Концентрация селена	Не менее 100 г/дм ³
	Кислотность раствора	80–120 г/дм ³ H ₂ SO ₄
Восстановление селена из раствора	Температура раствора	Не более 40 °С
	Концентрация селена в конечном растворе	Не более 5 г/дм ³
Щелочное кондиционирование селена	Концентрация NaOH в исходном растворе	60–100 г/дм ³
	Температура раствора	60–80 °С
	Соотношение Ж: Т	3:1
	Продолжительность	3–4 ч
Плавка селена	Масса селена, загружаемого на плавку	300 кг
	Шихтовка нитрата аммония к массе селена	1–7 %
	Температура плавки	210–370 °С
	Продолжительность плавки	2,5–3 ч
	Содержание в плавленном селене Se, Te, S, As, Al, Cu, Pb, Fe, Hg	Согласно ГОСТ10298–76
Возгонка и разливка (гранулирование) селена	Температура в испарителе	380–410
	Температура в приемнике	270–360 °С
	Остаточное давление	270 Па
	Содержание в плавленном селене Se, Te, S, As, Al, Cu, Pb, Fe, Hg	Согласно ГОСТ10298–76

2.7. Структура себестоимости селена

Затраты на производство селена и теллура являются частью затрат на получение серебряно-золотого сплава. Почти половину затрат на производство собственно селена (табл. 7.4) составляют затраты на оплату труда основного персонала. Вторая по значимости статья — затраты на вспомогательные материалы, химреактивы, упаковочные и фильтровальные материалы. Доля энергозатрат достигает 19 % в структуре себестоимости, поэтому важным направлением в снижении затрат являются оптимизация энергопотребления и создание автоматизированного непрерывного производства

Таблица 7.4

Структура себестоимости селена

№ пп	Статья затрат	Доля, %
1	Вспомогательные материалы, в т. ч.:	22,5
1.1	Селитра аммиачная	0,3
1.2	Смола ионообменная	0,6
1.3	Ткань фильтровальная	6,1
1.4	Бисульфит натрия	12,9
1.5	Гидроксид натрия	2,4
1.6	Бумага фильтровальная	0,1
2	Энергозатраты, в т. ч.:	18,9
2.1	Электроэнергия	10,7
2.2	Пар	8,2
3	Амортизация	11,8
4	Заработная плата	46,8
	Итого:	100,0

Глава 3. Производство теллура

На рис. 7.8 изображена аппаратная схема производства теллура.

В качестве исходного сырья для производства теллура используют содовый шлак, получаемый на плавке шлама, и гидратный кек, получаемый при совместной нейтрализации кислых и щелочных растворов газоочистки. Типичный химический состав содового шлака и гидратного кека представлен в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Состав содового шлака и гидратного кека, %

Химический состав	Наименование сырья	
	Содовый шлак	Гидратный кек
Te	10–30	30–60
Se	3–7	5–15
As	0,1–5	1–6
Sb	1–4	1–8
Pb	1–4	1–10
Cu	0,5–4	0–0,5
Na	17–40	–
O	0	30–50

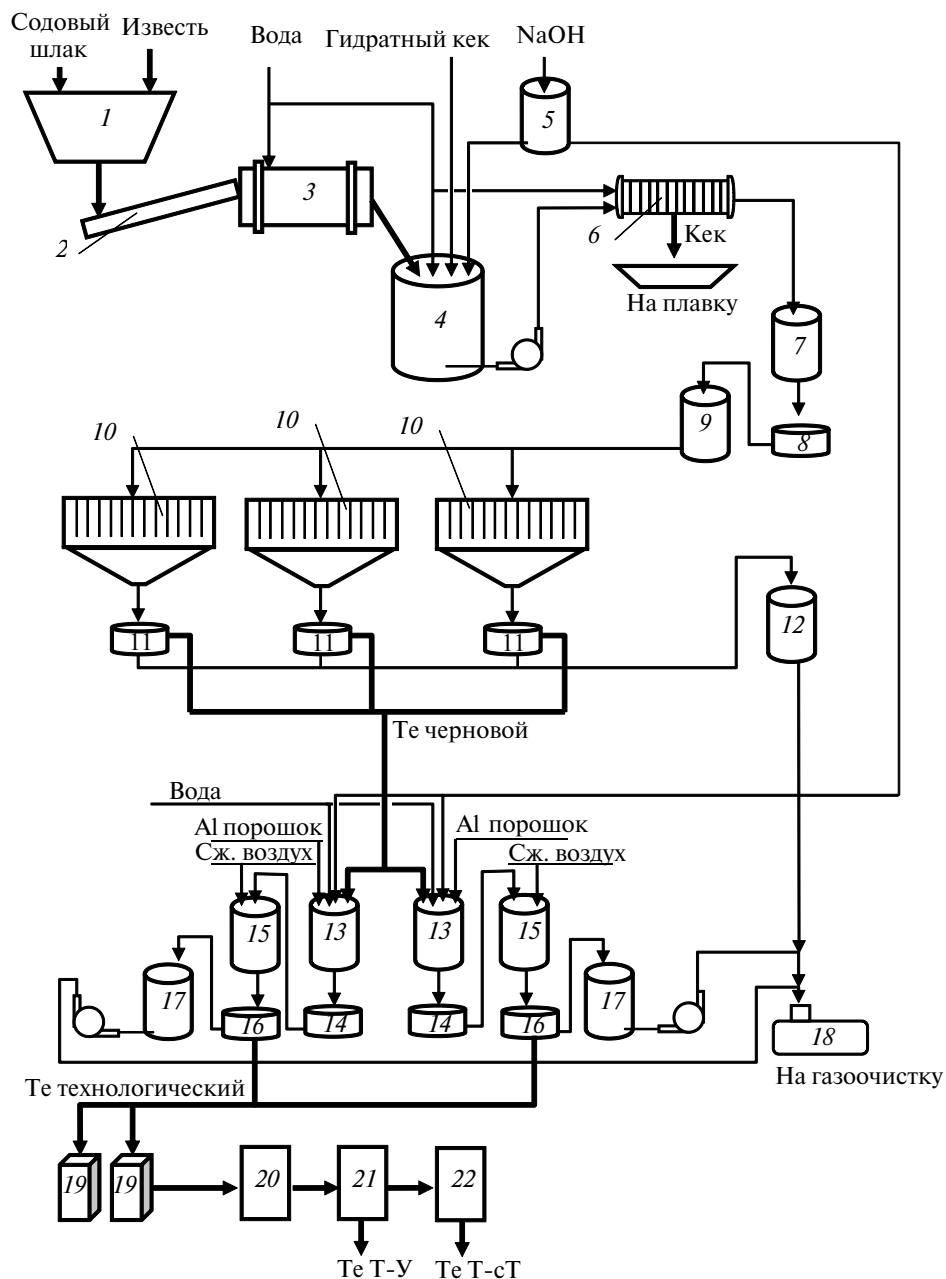


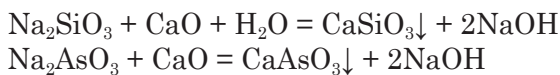
Рис. 7.8. Аппаратурная схема производства теллура:

Обозначения: 1 — бункер; 2 — питатель; 3 — мельница; 4 — выщелачиватель; 5 — щелочной бак; 6 — фильтр-пресс; 7 — бак приемный, 8, 11, 14, 16 — нутч-фильтры; 9, 12, 17 — ресиверы; 10 — электролизные ванны; 13 — реактор восстановления; 15 — аэратор; 18 — цистерна; 19 — печи сушильные; 20 — печь спекания; 21 — печь фильтрации; 22 — печь дистилляции.

На первой стадии технологии получают раствор теллурита натрия. С этой целью содовый шлак, содержащий теллур в виде теллурита натрия, подвергают водному выщелачиванию, а гидратный кек, основу которого составляет диоксид теллура, выщелачиванию в растворе гидроксида натрия.

Шлак дробят, измельчают в шаровой мельнице и загружают в бак-выщелачиватель, где происходит растворение остаточного теллурита натрия. Реактор оборудован механической мешалкой для перемешивания пульпы и паровой рубашкой. Помимо растворения теллурита натрия в раствор переходят селен в виде селенита натрия (аналогично теллуру), мышьяк, диоксиды кремния и соединения тяжелых металлов (Cu, Pb, Ag).

Очистку теллуритного раствора от кремния и мышьяка осуществляют с использованием негашеной извести:



Дробленую известь в количестве 6–10 % от массы шлака загружают совместно с шлаком в мельницу.

Тяжелые металлы из раствора удаляют с помощью сульфида натрия за 10–20 мин до окончания процесса. Расход его 2–5 % от массы загруженного на операцию шлака. Увеличение расхода осадителя приводит к нежелательному соосаждению теллура.

Концентрация теллура в растворе после выщелачивания составляет 50–170 г/дм³. Концентрация селена зависит от исходного соотношения Те: Се в шлаке и составляет от 5 до 30 г/дм³. В случае, если соотношение Те: Се в растворе менее 4, то проводят переосаждение за счет нейтрализации серной кислотой с последующим выщелачиванием гидратного кека.

Выщелачивание гидратного теллуристого кека проводят в баке-выщелачивателе. В раствор гидроксида натрия (100–150 г/дм³ NaOH) при перемешивании и температуре 50–70 °С подгружают кек до Ж: Т = 3:1. Длительность операции приготовления теллуритного раствора из гидроксида теллура составляет 2–4 часа.

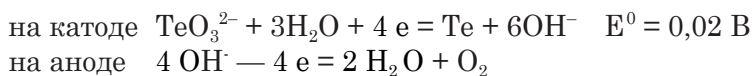
В раствор переходит также селен в виде селенит-иона (недостаточная отмывка кека). Селен элементный в процессе выщелачивания кека переходит в нерастворимый остаток. При высокой температуре и концентрации щелочи частично растворяются соединения свинца. Наличие их в гидратном кеке связано с проскоками твердой составляющей при фильтрации пульпы после выщелачивания пыли. Для удаления свинца добавляют сульфид натрия перед окончанием операции выщелачивания.

Конечную пульпу фильтруют на фильтр-прессе. Раствор направляют на извлечение теллура, нерастворимый остаток возвращают на плавку шламов. Выход нерастворимого остатка при выщелачивании содового шлака

составляет 10–15 %, при выщелачивании гидратного кека — 3–5 %; извлечения теллура в раствор достигает более 95 %.

3.1. Электроэкстракция теллура

Электроэкстракция теллура — основана на электрохимическом восстановлении ионов теллура (IV) из теллуритного раствора на катоде. На аноде протекает окисление гидроксильной группы с образованием воды и газообразного кислорода:



На катоде возможна также разрядка селена (IV) из селенит-иона:



При определенных условиях на катоде возможно восстановление водорода



Стандартные потенциалы восстановления теллура и селена различаются более чем на порядок, что обеспечивает разделение этих элементов. По мере снижения концентрации теллура в процессе электроэкстракции начинается соосаждение селена. При выравнивании концентрации начинается совместное осаждение селена и теллура, поэтому процесс ведут до выравнивания концентрации. Таким образом, концентрационное соотношение количеств селена и теллура в исходном электролите влияет на извлечение теллура. Типичный исходный теллуритный электролит содержит 100–120 г/дм³ теллура и 5–20 г/дм³ селена, таким образом, интервал соотношения Te: Se составляет от 5 до 24. При соотношении ниже 5 электроэкстракция теллура считается нецелесообразной и такой раствор возвращают на переосаждение теллура, используя его нейтрализацию. Теллуритный раствор перед электроэкстракцией подвергают контрольной фильтрации для очистки от взвешенных частиц.

Электроэкстракцию теллура ведут при плотности 200–400 А/м², напряжении между электродами — 2–3 В. При низких плотностях тока на катоде образуется преимущественно компактный теллур. При более высоких плотностях тока формируется порошкообразный осадок. Получение последнего является предпочтительным с позиций дальнейшего его рафинирования: порошкообразный теллур за счет более высокой удельной поверхности имеет большую реакционную способность. С увеличением плотности тока

растет вероятность протекания конкурирующей реакции восстановления ионов водорода, снижая выход по току. Для минимизации этого процесса организована принудительная циркуляция электролита и его движение вдоль поверхности электродов, что достигается за счет сброса части верхнего слоя электролита и подачи его в донную часть ванны. Интенсивность циркуляции составляет 2–3 м³/ч. Циркуляция электролита позволяет держать оптимальную плотность тока; выход по току составляет 90–98 %.

При электроэкстракции теллура важно соблюдать температурный режим. При температуре выше 30 °С начинается восстановление на катоде ионов селена совместно, что ухудшает качество получаемого осадка. Процессы электролиза характеризуются нагревом электролита за счет выделения Джоулевого тепла. Для поддержания необходимой температуры при электролизе электролит охлаждают в теплообменниках.

В ванны электроэкстракции навешивают 12 катодов и 13 анодов, общая площадь катодов составляет 7,5 м². Рабочий объем ванны 4,5 м³, количество — 2 шт. Осадок теллура разгружают в конусообразной нижней части ванны, оснащенной разгрузочным вентилем.

Электропитание электролизной ванны осуществляется при помощи преобразователя, обеспечивающего силу тока до 5000 А. Ток подается на медные шины, на которые при помощи болтовых соединений крепятся катоды и аноды.

Для исключения коротких замыканий периодически очищают катодную поверхность от теллура. Постоянно проводят ревизию поверхностей контакта электродов и токоподводящих шин. На них образуется осадок солей, который, снижая контакт электродов с шинами, ухудшает показатели электролиза.

Цикл операции электроэкстракции, в зависимости от концентрации теллура в исходном электролите, продолжается от 3 до 7 сут. Периодически проводят контроль концентрации теллура и селена. При выравнивании их концентрации ток отключают и производят выгрузку теллура. Для поддержания стабильно высокой концентрации теллура (и это необходимо для получения осадка теллура хорошего качества и для достижения высокого выхода по току) выводят часть электролита — растворяют в ней порцию гидратного кека и возвращают подкрепленный раствор в электролизную ванну.

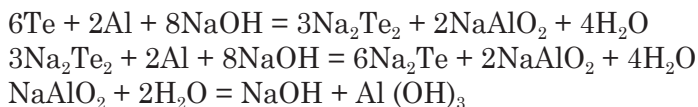
После отключения тока пульпу порошка из ванны выгружают на нутч-фильтр, расположенный непосредственно под ванной. Сначала отфильтровывают верхнюю, осветленную часть раствора, сливая ее через верхний патрубок, а затем — основную массу теллура. Отработанный теллуrowый раствор используют на операции выщелачивания пыли.

Осадок теллура, называемый черновым (90–98 % Те), промывают водой и направляют на очистку. Основными примесями в теллуре являются селен (1–5 %), свинец, медь, железо. Существенным источником загрязнения

теллура является «фон» (пыль, находящаяся в цеховом воздухе). Поэтому помещение, где находятся электролизные ванны, должно быть изолировано от остального цеха и иметь отдельную систему воздухообмена, обеспечивающую давление воздуха в боксированном помещении выше, чем в остальном цехе.

3.2. Теллуридное рафинирование черного теллура

Первой стадией рафинирования черного теллура принято теллуридное рафинирование. Данный способ разработан в 60-х гг. коллективом Ленинградского горного института (ЛГИ), давшего ему название — «метод ЛГИ». Суть метода заключается в восстановлении металлического теллура алюминиевой пудрой в щелочном растворе:



Образующиеся теллуриды натрия переходят в раствор. В зависимости от расхода восстановителя образуются бесцветный теллурид натрия (Na_2Te), пурпурно-фиолетовый с темно-красным оттенком дителлурид (Na_2Te_2), либо ярко-фиолетовый Na_3Te_4 (промежуточное соединение между дителлуридом и теллуридом). После фильтрации теллуридного раствора его обрабатывают сжатым воздухом (аэрация), при этом протекает окисление теллурида до элементного:



Метод обеспечивает очистку теллура от примесей тяжелых цветных металлов, которые при восстановлении концентрируются в нерастворимой части. Селен переходит в раствор вместе с теллуром, образуя селениды и селенотеллурид натрия (Na_2TeSe_3). На стадии аэрации теллуридного раствора основная часть селена остается в растворе.

Для операции восстановления теллура готовят раствор гидроксида натрия концентрацией 100–120 г/дм³, загружают в него черновой теллур и порционно добавляют алюминиевый порошок. Раствор автотермически нагревается до 80–90 °С. Окончание восстановления определяют по цвету раствора, который приобретает насыщенную темно-фиолетовую окраску. Полученную пульпу фильтруют на нутч-филт্রে; фильтрат за счет вакуума непосредственно с нутч-филтра засасывается в аэратор.

При восстановлении соединений теллура интенсивно расходуется щелочь; поэтому в конце процесса возможно образование газообразных и ток-

сичных теллуридов водорода и селеноводородная. При избыточной остаточной щёлочности раствора недостаточна степень разложения алюмината натрия. Это опасно тем, что процесс осаждения гидроксида алюминия будет продолжаться и в процессе фильтрации теллуридного раствора и далее, в аэраторе, загрязняя теллур примесью алюминия. Таким образом, поддержание оптимального соотношения концентрации щелочи и количества загруженного на операцию теллура во многом определяет показатели очистки. В частности, масса черного теллура, загруженного на операцию в килограммах, должна быть численно равна концентрации щелочи в исходном растворе.

При фильтрации теллуриды натрия активно реагируют с кислородом воздуха, окисляясь до металлического теллура, что приводит к увеличению количества теллура, перешедшего в осадок восстановления, и снижению операционного извлечения теллура. Поэтому обеспечивают максимально высокую скорость фильтрации горячей пульпы, тем самым обеспечивая меньшее количество растворенного кислорода (абсорбция кислорода водными растворами практически прекращается при температуре выше 80 °C).

В последнее время реакторы восстановления теллура были оснащены системой контроля и индикации температуры пульпы в виде графика на мониторе. Опытным путем была определена конфигурация этой диаграммы, обеспечивающая практически полное восстановление теллура (рис. 7.9).

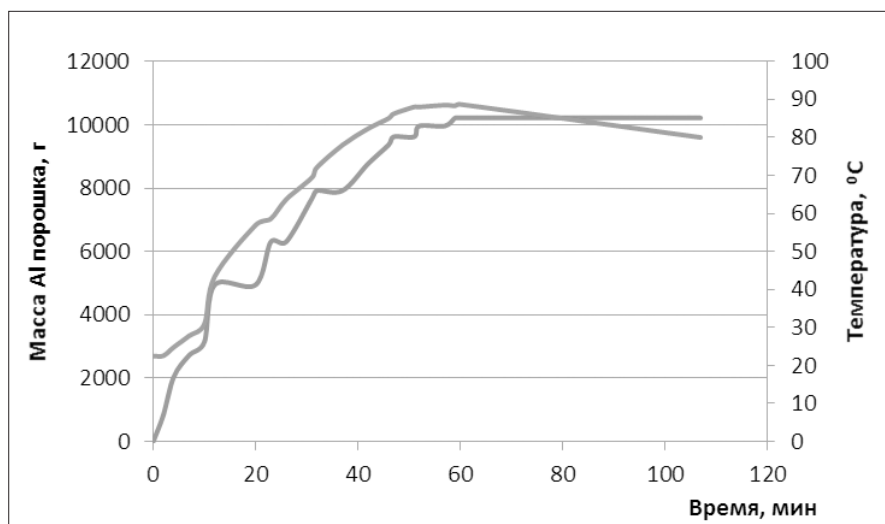


Рис. 7.9. Температурный график восстановления теллура

Оператор, ведущий восстановление, регулируя температуру раствора дозированной подачей алюминия, следует заданному температурному графику, что значительно снижает влияние человеческого фактора. Кроме того контроль температуры исключает возможность перегрева раствора

и соответственно увеличение продолжительности охлаждения раствора перед фильтрацией, в течение которого происходит окисление теллурида натрия и образование вторичного теллура. Результат внедрения перечисленных нововведений заключается в 2–3-кратном снижении количества осадка восстановления и снижении содержания теллура в нем с 30–50 % до 5–10 %. В настоящее время разрабатывается способ извлечения теллура из осадка без его оборота через плавку.

После восстановления теллуридный раствор подвергают окислению кислородом воздуха при аэрации. Процесс проводят в реакторе, оборудованном системой подачи и диспергирования сжатого воздуха. При аэрации необходимо обеспечить разделение теллура, который должен окислиться до элементарного, а селен — остаться в растворе в ионной форме. Окисление селенидных ионов начинается только после завершения окисления теллурида. Развитие процесса контролируют по изменению цвета раствора с темно-фиолетового в красновато-коричневый, характерный для растворов селенотеллурида. Об окончании процесса аэрации также свидетельствует «капельная проба», когда при добавлении капли раствора в воду не должна появляться муть.

Проаэрированную пульпу теллура фильтруют на нутч-фильтре и тщательно промывают осадок горячей деионизованной водой. Полученный теллур соответствует марке Т-1 ($\geq 99\%$ Те) и при наличии спроса реализуется как готовая продукция. Однако большую его часть направляют для получения теллура более высоких марок.

Отфильтрованный раствор используют для следующей операции восстановления либо отправляют на операцию выщелачивания пыли. Образующийся после операции восстановления теллуrowый осадок возвращается в качестве оборотного продукта на плавку шлама.

При необходимости проводят перечистку полученного теллура, подвергая его снова восстановлению и аэрации, используя при этом деионизованную воду и гидрооксид натрия реактивной чистоты.

Оборудование, используемое для проведения теллуридного рафинирования состоит из реактора восстановления объемом $1,2\text{ м}^3$, нутч-фильтра площадью фильтрации $1,78\text{ м}^2$ и аэратора объемом $1,2\text{ м}^3$. Реактор восстановления оборудован механической мешалкой, аэратор — системой подачи и диспергирования сжатого воздуха. Вакуумная система организована таким образом, что фильтрат из нутч-фильтра поступает непосредственно в герметичный аэратор; последний играет роль вакуумного ресивера.

Отделение производства теллура имеет две линии теллуридного рафинирования. Оборудование одной из которых изготовлено из легированной стали; оборудование на другой линии изготовлено из титана. Вторая линия предназначена для повторного рафинирования (перечистки) теллура, поступающего с первой линии; в результате получают продукт чистотой 99,7 % Те (марка Т-сМ). Использование титана как более коррозионно-стой-

кого конструкционного материала обусловлено необходимостью исключения загрязнения теллура примесью железа.

3.3. Вакуумное рафинирование теллура

Наибольшим спросом в промышленности пользуется теллур марок Т-У и Т-СТ чистой соответственно 99,95 и 99,98 %. Для этого расплав теллура, полученный при операции теллуридного рафинирования, фильтруют (образуется теллур марки Т-У) и подвергают вакуумной дистилляции (получают теллур марки Т-СТ).

При фильтрации расплава теллура происходит окисление примесей, перевод их в шлак и отделение шлака от «металлической» фазы при протекании теллуrowого расплава через щелевое отверстие в дне тигля, а твердый шлак через отверстие не просачивается и остается в тигле.

Теллур марки Т-1 (1,5–2,6 кг) перед фильтрацией предварительно спекают, загружают в тигли, изготовленные из стеклоуглерода. Затем тигли помещают в электрический сушильный шкаф и выдерживают в нем 2–3 часа при температуре около 500 °С. Происходит частичное окисление теллура. За счет частичного подплавления теллура, загрузка уменьшается в объеме, становится более компактной, что позволяет увеличить количество материала, загружаемого на фильтрацию. После спекания спеченные брикеты теллура загружают в стеклоуглеродные фильтры и в печи фильтрации. Масса загружаемого теллура в фильтр не более 4,5 кг.

Фильтрация обеспечивает очистку теллура от примесей щелочных металлов, алюминия и кремния за счет их окисления и ошлакования. Процесс проводят в атмосфере инертного газа (аргона), т.к. на воздухе при температуре фильтрации теллур будет интенсивно окисляться, уменьшая выход готового продукта, а в вакууме будет наблюдаться повышенное испарение с такими же последствиями.

Фильтрацию теллура проводят в специальных электропечах марок С3318 или КВ. На первой получают слитки для последующей дистилляции, вторую используют для получения марочного теллура Т-У.

Печь С3318 представляет собой вертикально установленный цилиндр, изготовленный из нержавеющей стали, по оси которого размещена другая — шахта из нержавеющей стальной трубы. На нее намотаны две зоны нихромовых нагревателей. Пространство между нагревателями и корпусом печи выполнено из каолиновой ваты. Общая высота печи 950 мм, диаметр — 600 мм, диаметр шахты 235 мм. Печь снабжена механизмом открывания ее нижней части. В шахту помещают герметичную нержавеющую стальную реторту диаметром 205 мм и высотой 880 мм, закрывающуюся водоохлаждаемой крышкой. Питание охлаждаемых частей и регулирование расхода воды осуществляется с использованием водораспределительной гребенки.

Электрическая печь марки КВ предназначена для очистки теллура методом фильтрации расплава, а также дистилляции. Цилиндрический корпус печи закрыт сверху съёмной крышкой, снизу корпус соединен со стаканом. Внутри корпуса помещен нагреватель из углекона. Нагреватель выполнен в виде обечайки с прорезями, образующими четыре параллельно соединенные ветви. Внутри нагревателя имеется подставка для установки тигля. Стенки корпуса, крышки и стакана снабжены рубашками для охлаждения водой.

Для улучшения теплопередачи внутри рубашек имеются перегородки, образующие каналы для протока воды. Для уменьшения теплопотерь и выравнивания температуры в рабочей зоне печи между внутренними стенками корпуса и нагревателем установлен экран из углекона или из титана. Предусмотрено также водяное охлаждение тоководов. Для подвода охлаждающей воды к элементам печи имеются два коллектора.

В электропечи для вакуумной дистилляции между корпусом и крышкой установлена подставка, выполненная в виде цилиндра, снабженного рубашкой для охлаждения. Атмосферу в печи контролируют при помощи диффузионного насоса АВДМ-100, работающего в комбинации с золотниковым вакуумным насосом АВЗ-20.

Оснастка для фильтрации в печи (рис. 7.10) включает верхний фильтр (1) — тигель объемом $0,55 \text{ дм}^3$ со щелями размером $0,5\text{--}0,8 \text{ мм}$ в дне, закрытый крышкой (2). Верхний фильтр вставлен в нижний фильтр (3) — тигель объемом $0,62 \text{ дм}^3$ со щелями размером $0,1\text{--}0,3 \text{ мм}$. Система фильтров помещена на графитовое кольцо (4), которое, в свою очередь, держится на изложнице (5) — тигель аналогичный верхнему фильтру, без щелей. Вся система расположена на подставке (6), выполняющей также роль «охранного стакана» — емкости, где собирается расплав теллура в случае разрушения оснастки. Система фильтров окружена нагревателями (7). Вся оснастка, кроме кольца (4), выполнена из стеклогуглерода.

Перед работой все элементы оснастки промывают смесью азотной и соляной кислот затем — дистиллированной водой. Проводят обезжиривание поверхностей тиглей, конденсаторов, плавильной камеры этиловым спиртом.

Фильтр, загруженный теллуром, $3\text{--}4 \text{ кг}$, устанавливают в зоне фильтрации. После вакуумирования до остаточного давления $6,67\text{--}0,13 \text{ Па}$ проводят заполнение рабочего объема печи аргоном до абсолютного давления $1,013 \times 10^5 \text{ Па}$ и ее разогрев до температуры $520\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$. Время выдержки при данной температуре $30\text{--}90 \text{ мин}$. По мере плавления теллура расплав через щели в днище фильтра (1) стекает в фильтр (3). Полученный слиток должен соответствовать марке Т-У.

Шлак остается в верхнем и нижнем фильтрах, его выгружают и направляют на выщелачивание совместно с содовыми шлаками. Оснастку очищают от остатков шлака и возвращают в печь для использования в следующей операции.

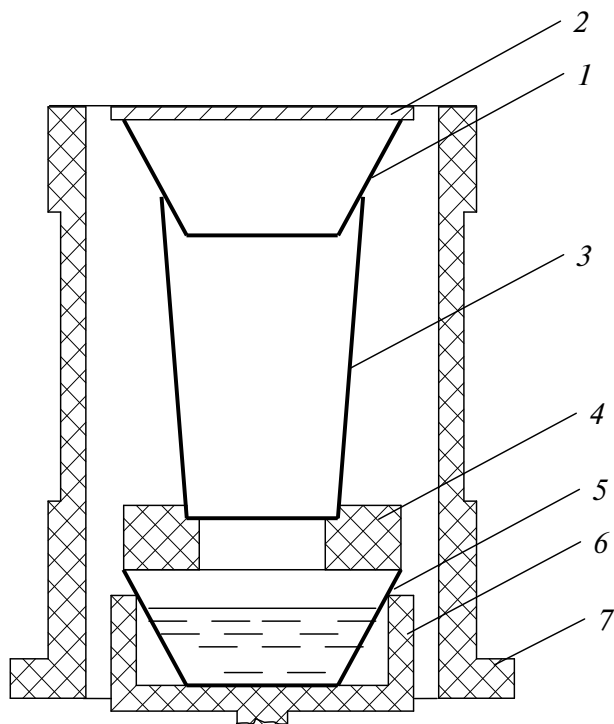


Рис. 7.10. Схема расположения оснастки в печи фильтрации селена

Операцию дистилляции проводят в электрической печи КВ. Перед началом операции обезжиривают поверхности тиглей, конденсаторов, плавильной камеры этиловым спиртом. На дистилляцию поступает теллур, предварительно очищенный методом фильтрации расплава.

Слиток теллура загружается в тигель объемом 620 см^3 и устанавливается в печь установки дистилляции при помощи специальной оснастки (рис. 7.11). Навеска теллура для проведения одной операции 2000–3500 г. После вакуумирования печи до остаточного давления $6,67 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ производят ее разогрев до температуры $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Время выдержки при данной температуре 60–240 минут. При этом теллур возгоняется и оседает внутри конденсатора, расположенного в холодной части садки. Примеси, обладающие при данной температуре меньшим давлением пара, чем у паров теллура, остаются в загрузочном тигле. Летучие соединения конденсируются на стенках холодной части вакуумной печи.

После охлаждения печи конденсатор устанавливают в специальную оснастку и в этой же печи проводят выплавление теллура в режиме фильтрации расплава. Полученный слиток должен соответствовать марке Т-СТ.

Значения технологических параметров, контролируемых при производстве теллура, систематизированы в табл. 7.6.

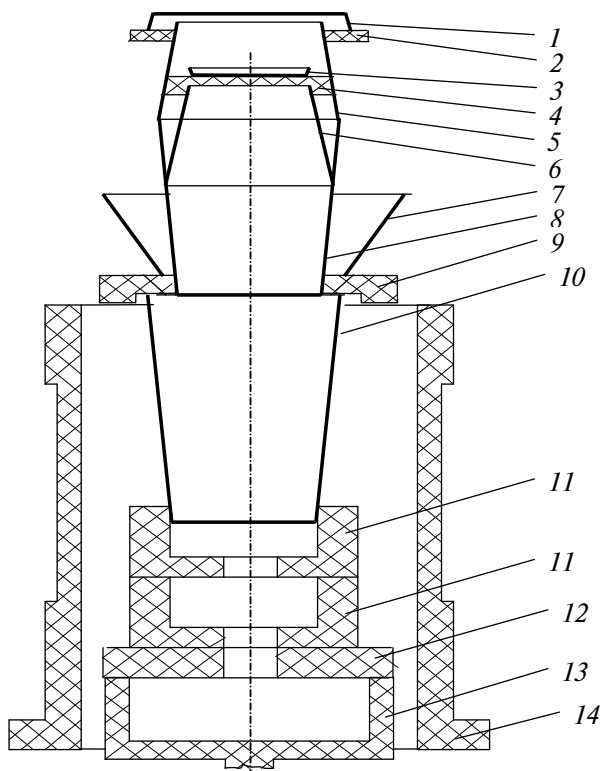


Рис. 7.11. Схема оснастки на операции дистилляции теллура

1 — сборник возгонов; 2 — промежуточное кольцо; 3 — отражатель; 4 — фиксатор зонта отражателя; 5 — верхняя часть конденсатора; 6 — зонт; 7 — экран из стеклогуглерда; 8 — нижняя часть конденсатора; 9 — промежуточная графитовая крышка; 10 — тигель с теллуrom; 11 — графитовые подставки; 12 — промежуточная графитовая крышка; 13 — подставка (охранный стакан); 14 — нагреватель

Таблица 7.6

**Контролируемые при производстве теллура параметры
и их значения**

Операция	Контролируемые параметры	Интервал
Выщелачива- ние содового шлака	Соотношение Ж: Т	3–5
	Доля извести (к загруженному шлаку)	6–10 %
	Доля сульфида натрия (к загруженному шлаку)	2–5 %
	Продолжительность операции	2–4 ч
Выщелачива- ние гидратно- го теллуrowo- го кека	Соотношение Ж: Т	3
	Концентрация NaOH в исходном растворе	100–150 г/дм ³
	Температура процесса	50–70 °C
	Продолжительность	2–4 часа

Окончание табл. 7.6

Операция	Контролируемые параметры	Интервал
Электроэкстракция теллура	Концентрация теллура в электролите	100–120 г/дм ³
	Концентрация селена в электролите	5–30 г/дм ³
	Температура электролита	не более 30 °С
	Токовая нагрузка на ванну	3000–3500 А
	Продолжительность операции	3–7 суток
Восстановление черного теллура	Концентрация NaOH в исходном растворе	100–120 г/дм ³
	Масса черного теллура на операцию	100–120 кг
	Масса алюминиевого порошка на операцию	9–12 кг
	Температура раствора	80–90 °С
Аэрация теллуридного раствора	Концентрация теллура в конечном растворе	5–10 г/дм ³
	Содержание в технологическом теллуре Cu и Se	-
Спекание технологического теллура	Масса технологического теллура на операцию	1,5–2,6 кг
	Температура	500 °С
	Продолжительность	2–3 ч
Фильтрация расплавленного теллура	Масса теллура на операцию	Не более 4,5 кг
	Температура	520–550 °С
	Продолжительность	30–90 мин
	Содержание основного вещества и примесей в теллуре	—
Вакуумная дистилляция теллура	Масса теллура на операцию	2–3,5 кг
	Остаточное давление в камере	6,67–0,13 Па
	Температура	550–650 °С
	Продолжительность	1–4 ч
	Содержание основного вещества в теллуре.	99,98

В табл. 7.7 приведена структура затрат при производстве теллура. Почти половину затрат составляют расходы на оплату труда обслуживающего персонала. Также велика доля энергозатрат. Для снижения затрат на производство также, как и в случае селена, необходимо внедрять новые энергосберегающие и автоматизированные технологии.

Таблица 7.7

Структура себестоимости теллура

№ пп	Статья затрат	Доля, %
1	Вспомогательные материалы, в т. ч.:	36,8
1.1	Серная кислота	1,4
1.2	Порошок алюминиевый	11,4
1.3	Натрий сернистый	4,8

Окончание табл. 7.7

№ пп	Статья затрат	Доля, %
1.4	Известь	0,1
1.5	Ткань полипропиленовая	1,6
1.6	Сукно	1,7
1.7	Натрий едкий	15,6
1.8	Бумага фильтровальная	0,1
2	Энергозатраты, в т.ч.:	14,3
2.1	Электроэнергия	13,3
2.2	Пар	0,5
2.3	Воздух сжатый	0,5
3	Амортизация	1,0
4	Заработная плата	48,0
	Итого	100,0

Контрольные вопросы

1. На различии каких свойств соединений селена и теллура основан принцип их гидролитического разделения?
2. В чем назначение барометрической трубы в конструкции печи ПОС?
3. Чем обусловлена сорбционная очистка селеновых растворов на двух последовательных колонках?
4. Зачем необходимо контролировать температуру селенового раствора на операции восстановления селена?
5. По какой причине невозможно полностью восстановить селен из раствора?
6. Какие стадии рафинирования селена вам известны? От каких примесей происходит очистка селена на каждой стадии?
7. Каким образом происходит очистка теллуритного раствора от тяжелых металлов и мышьяка?
8. Что произойдет, если температура электролита при электроэкстракции теллура превысит необходимый предел?
9. Какие группы примесей выделяют при теллуридном рафинировании?
10. Назовите основную статью затрат в себестоимости селена и теллура.

РАЗДЕЛ 9. Воздействие соединений селена и теллура на организм человека и техника безопасности при их производстве

Производство селена и теллура является травмоопасным и связано с вредными факторами, воздействие которых может привести к ухудшению здоровья вплоть до возникновения профессиональных заболеваний. По этой причине организация труда в цехе регламентируется целым рядом нормативных документов, относящихся как к области государственного регулирования (утвержденные санитарные нормы, правила безопасности и охраны труда, нормы выдачи средств индивидуальной защиты), так и контроля на уровне предприятия (инструкции по охране труда, инструкции по эксплуатации оборудования, рабочие и технологические инструкции).

Все опасные и вредные производственные факторы подразделяются на физические, химические и психофизиологические.

К *физическим* факторам на данном производстве относят:

- кинетическую энергию машин и оборудования или их движущихся частей;
- метеорологические условия (температура, влажность, скорость движения воздуха в рабочей зоне);
- повышенную загазованность, запыленность рабочей зоны;
- опасный уровень шума и вибрации на рабочем месте;
- отсутствие или недостаток естественного освещения;
- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека;
- повышенную температуру, острые кромки и шероховатости на поверхности оборудования и инструмента.

Химические факторы — это вредные вещества, находящиеся в составе газовой фазы, пыли, технологических материалов и реактивов. Медеэлектродные шламы содержат значительное количество компонентов, представляющих собой или образующих в процессе переработки шлама вредные (токсичные) вещества. Токсичность шламового производства усугубляется

еще и тем, что как сырье (шламы), так и готовая продукция (селен), и применяемые флюсы, реагенты и большинство получаемых промпродуктов и отходов находятся в тонкодисперсном состоянии и легко переходят в пыль, загрязняющую атмосферу производственных помещений.

Селен и его соединения оказывают токсическое действие на организм человека, которое проявляется преимущественно в поражении функций нервной системы, печени и желудочно-кишечного тракта. Симптомами отравления являются раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз, сухой кашель, насморк, сильное жжение в носу, затруднение дыхания, общая слабость, головная боль, тошнота, рвота, увеличение печени, прогрессирующая анемия. Соли и оксиды селена при непосредственном действии на кожу вызывают ожоги и дерматиты. ПДК селена (3-й класс опасности) составляет 2 мг/м^3 . Соединения селена относятся к веществам 1-го класса опасности.

Теллур и его соединения вызывают головную боль, слабость, головокружение, одышку, тошноту, чесночный запах изо рта. Токсические действия проявляются в поражении функции нервной системы, печени и желудочно-кишечного тракта. Теллур относится к веществам 1-го класса опасности. В воздухе рабочей зоны ПДК $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Токсическое воздействие *ртути* зависит от ее химической формы и способа проникновения в организм. При вдыхании ртутные пары активно абсорбируются и аккумулируются в мозге, почках. Острое отравление вызывает разрушение легких. Попадание ртути в желудочно-кишечный тракт сопровождается болями в животе, рвотой и поносом. Хроническое отравление вызывает нарушения в центральной нервной системе. Элементарная и метилированная ртуть в основном поражает периферийную и центральную нервную систему. Ртутные пары (Hg^0) вызывают нейропсихическое действие (пугливость, бессонница, эмоциональная неустойчивость). Ртуть имеет сенсорно-моторное (двигательное — нарушение походки, сокращение поля зрения, затрудненное глотание) воздействие. Чрезвычайно чувствительны к действию ртути почки, что вызвано сродством их клеток с ионами ртути. При этом в почках аккумулируется основная порция общего ее количества.

Порошок алюминиевый — продукт серого цвета с металлическим блеском. Алюминиевая пыль попадает в организм при дыхании и заглатывании, поражая легкие, накапливаясь в желудке и кишечнике. Возможно раздражение слизистых оболочек глаз, рта, носа, кожи. Относится к вредным веществам 4-го класса опасности. ПДК алюминиевой пыли в воздухе рабочей зоны — 2 мг/м^3 .

Едкий натр (NaOH) — жидкость серого цвета, без запаха. При попадании на кожу вызывает химические ожоги, а при длительном воздействии — язвы и экземы. Сильно действует на слизистые оболочки. Опасно попадание

едкого натра в глаза. Относится к вредным веществам 2-го класса опасности. ПДК аэрозоля NaOH в воздухе рабочей зоны оставляет $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Кислоты (HCl , H_2SO_4) — едкие жидкости. Раздражают слизистые оболочки носа и гортани. Вызывают воспаление оболочки глаза. Характерны охриплость, чувство удушья, покалывание в груди, насморк, кашель. При попадании на кожу вызывают ожоги. Относятся к вредным веществам 2-го класса опасности. ПДК HCl — 5 мг/м^3 , ПДК H_2SO_4 — 1 мг/м^3 .

Свинец и его соединения являются ядами, действующими на нервную, сосудистую и кровеносную системы, вызывая изменения в костном и головном мозге, нарушая обмен веществ. Симптомами отравления являются сладкий вкус во рту, слюнотечение, тошнота, рвота, судороги в желудке. Свинец относится к веществам 1-го класса опасности. ПДК в воздухе рабочей зоны — $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Мышьяк и его соединения. Растворенные соединения мышьяка токсичны и относятся к 1-му классу опасности. Мышьяк действует на нервную систему, стенки сосудов, поражает печень, сердце, кишечник, почки, вызывает трофические кожные заболевания и поражения ногтей. Симптомами отравления являются головная боль, головокружение, слабость, тошнота, рвота. При больших дозах мышьяк вызывает паралич с потерей сознания и судорогами, возможен смертельный исход. ПДК аэрозоля в воздухе рабочей зоны — $0,04 \text{ мг/м}^3$.

Соединения *сурьмы* вызывают раздражения слизистых оболочек глаз, носоглотки, дыхательных путей, воздействуют на обмен веществ, нервную систему, сердечную мышцу. Симптомами отравления являются головная боль, головокружение, слабость, горький вкус во рту, тошнота, рвота, боли в животе, сыпь на коже. Класс опасности 2. ПДК в воздухе рабочей зоны $0,2 \text{ мг/м}^3$.

Соединения *серы* воздействуют на дыхательные пути, вызывая спазм бронхов, желудочно-кишечные расстройства, поражая центральную нервную систему. Диоксид серы относится ко 2 классу опасности. ПДК в воздухе рабочей зоны $0,2 \text{ мг/м}^3$.

Проникновение токсичного вещества внутрь организма может произойти при вдыхании (через легкие), при заглатывании (через желудочно-кишечный тракт) и через поврежденную кожу. Некоторые токсичные вещества способны проникать в организм путем всасывания через неповрежденную кожу, что объясняется их способностью образовывать соли с жирными кислотами, находящимися в жировом слое кожи.

К *психофизиологическим* факторам относят физические (статические и динамические) и эмоциональные перегрузки, умственное перенапряжение, монотонность труда.

Для обеспечения нормальных условий труда и защиты организма от воздействия вредных и опасных производственных факторов на современных

предприятиях предусмотрен комплекс мероприятий, включающий в себя применение средств как индивидуальной, так и коллективной защиты.

К средствам коллективной защиты относятся: система приточно-вытяжной вентиляции, аспирации; герметизация оборудования и коммуникаций; система заземления электрооборудования; теплоизоляция оборудования и трубопроводов пара; система аварийной сигнализации и оповещения; система блокировок и ограждений.

Средства индивидуальной защиты предназначены для защиты одного работающего. Средствами индивидуальной защиты являются: спецодежда, спецобувь, защитные очки, перчатки, респираторы, каски и т. д.

Весь персонал, занятый на производстве селена и теллура, проходит обязательное обучение приемам безопасной работы и периодическую проверку знаний. Обязательным является регулярный медицинский осмотр работников. Эффективным мероприятием является инструктаж. Технологические и рабочие инструкции содержат обязательный раздел, посвященный охране труда. При обновлении инструкций учитываются произошедшие изменения в технологии, последние достижения в защите людей от вредных и опасных факторов и изменения в области государственного регулирования охраны труда.

РАЗДЕЛ 10. Организация труда и квалификационные требования к персоналу селенового и теллурового переделов

Технология производства химико-металлургического цеха включает весьма сложные операции, все тонкости которых невозможно описать в технологических инструкциях. Поэтому правильность выполнения технологических процессов во многом зависит от грамотности и опыта ведущего и контролирующего их человека.

Производством селена и теллура в химико-металлургическом цехе ОАО «Уралэлектромедь» занимается одноименное отделение (сокращенно ОПСиТ). Работа осуществляется в круглосуточном режиме в три смены. В производстве принимают участие рабочие и специалисты следующих профессий.

1. *Начальник* или *технолог* отделений отвечает за выполнение плана производства готовой продукции и расходования ресурсов, осуществляет ежесуточный контроль работы отделения, разрабатывает задания для смен. Кроме того, в обязанности технолога входит техническое развитие отделения, усовершенствование технологии и модернизация оборудования. Технолог должен иметь высшее специальное образование, в тонкостях разбираться в химических и физических основах технологических процессов и особенностях работы оборудования.

2. *Мастер смены*. Отвечает за выполнение сменного задания, разработанного технологом, для чего должным образом организует работу персонала и оборудования. Должен иметь образование не ниже среднего специального, разбираться в физико-химических основах технологического процесса, назначении единиц оборудования и взаимосвязь между ними. Мастеру необходимо уметь принимать оперативные решения при возникновении нештатных ситуаций.

3. *Аппаратчик*. Выполняет задание сменного мастера. Аппаратчики, как правило, обслуживают несколько стадий технологического процесса. Их работа заключается в загрузке сырья, полуфабрикатов и реактивов в ре-

акторы и прочее оборудование, контроле хода процесса как визуально, так и по приборам, разгрузке продуктов технологической стадии (фильтрация). Аппаратчик должен также следить за состоянием оборудования. Сложность технологических процессов и увеличение доли современного оборудования предъявляют высокие требования к профессии. Аппаратчик должен разбираться в физико-химических основах технологии, знать причины, которые могут повлиять на качество продукции, технико-экономические показатели процесса или состояние оборудования. Данные требования обуславливают наличие образования не ниже среднего технического (техникум, колледж, профессиональное училище). Аппаратчики регулярно проходят обучение и проверку знаний, на основании которых повышается или понижается профессиональный разряд.

4. Вспомогательный персонал: *слесарь-ремонтник, электрик* — выполняют текущий ремонт оборудования. Слесарь КИПиА следит за состоянием контрольно-измерительных приборов, выполняет их мелкий ремонт, отвечает за своевременную поверку приборов. Вспомогательный персонал, как правило, представлен сотрудниками специализированных подразделений: энергоцеха, цеха КИПиА, цеха централизованного ремонта. Объемные ремонтные работы также выполняются централизованной ремонтной службой либо подрядными сторонними организациями.

Темы рефератов

1. Получение товарной продукции селенита натрия и диоксида селена из продуктов технологической схемы производства селена.
2. Перспективы получения селена и теллура особой чистоты на ОАО «Уралэлектромедь».
3. Достоинства и недостатки способа теллуридного рафинирования. Пути интенсификации процесса. Альтернативы.
4. Оценка и способы снижения вредного воздействия технологических процессов получения селена и теллура на персонал.
5. Воздействие на окружающую среду при производстве селена и теллура.

Заключение

Селен и теллур производят на ОАО «Уралэлектромедь» уже более полувека. За это время трудом технических специалистов и рабочих предприятия, представителей научных организаций создана уникальная технологическая схема. Ее уникальность заключается в том, что при весьма сложном составе сырья производятся селен и теллур очень высокой чистоты, качество которых ценится во всем мире. В данном учебном пособии приведены основы технологических процессов и состояние производства на 2013–2014 гг., однако развитие не стоит на месте: появляются новые технологические приемы, материалы, оборудование. Поэтому не исключено, что на момент прочтения книги некоторая информация может оказаться несколько устаревшей.

Список литературы

Основной список литературы

1. С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, С. В. Карелов, С. В. Мамяченков. В. А. Сергеев; под общей редакцией Набойченко С. С. // Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник. - Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2013, 564 с.
2. Л. А. Сошникова, М. М. Купченко. Переработка медеэлектролитных шламов. М., Металлургия, 1978.
3. С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова, М. А. Ласточкина. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Екатеринбург, УрФУ, 2013.
4. А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. М., Металлургия, 1968.
5. Т. Н. Грейвер, И. Г. Зайцева, В. М. Косовер. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М., Металлургия, 1977.
6. Е. А. Букетов, В. П. Малышев. Извлечение селена и теллура из медеэлектролитных шламов. Алма-Ата, «Наука», 1969

Дополнительный список литературы

1. Д. М. Чижигов, В. П. Счастливый. Теллур и теллуриды. М., «Наука», 1968.
2. Д. М. Чижигов, В. П. Счастливый. Селен и селениды. М., «Наука», 1968.
3. Е. А. Букетов, М. З. Угорец. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата, «Наука», 1975.
4. А. Лебедь, Г. Мальцев. Электроэкстракционная переработка золото-серебряных сплавов. Lambert, 2012

Глоссарий основных терминов

Электроэкстракция (Electroextraction) — является электрохимическим методом выделения металла из раствора. Раствор обычно получается путем выщелачивания (избирательного растворения) металлосодержащих руд, рудных концентратов или промежуточных продуктов (полупродуктов) металлургического производства. В отличие от электролитического рафинирования при электроэкстракции применяются нерастворимые аноды. В ходе электролиза выделяемый металл осаждается на катоде, на аноде же происходит образование кислоты.

Удельная поверхность (Specific surface) — усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы. Удельную поверхность выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объёму или массе. Удельная поверхность пропорциональна дисперсности или, что то же, обратно пропорциональна размеру частиц дисперсной фазы.

Гранулометрический состав (Granulometric composition) — механический состав, почвенная текстура) — относительное содержание в почве, горной породе или искусственной смеси частиц различных размеров независимо от их химического или минералогического состава. Гранулометрический состав является важным физическим параметром: меньший диаметр частиц означает большую удельную поверхность, а это, в свою очередь — большие величины ёмкости ионного обмена, водоудерживающей способности, лучшую агрегированность, но меньшую порозность.

Аффинаж (Affinage) — металлургический процесс получения высокочистых благородных металлов путём отделения от них загрязняющих примесей. Один из видов рафинирования металлов, который наиболее распространён не только в промышленных масштабах, но и доступен в домашних условиях. Золото и серебро очищают электролизом (чистый металл осаждается на катоде). Платина и металлы платиновой группы очищаются растворением в минеральных кислотах и выделением из раствора специальными реагентами, золото — насыщением расплавленного металла хлором (хлориды неблагородных металлов становятся летучими, а хлориды благородных металлов всплывают на поверхность). Аффинаж производится на специализированных предприятиях, обладающих необходимым оборудованием и технологиями.

Адсорбция (Adsorption) — увеличение концентрации растворённого вещества у поверхности раздела двух фаз («твёрдая фаза—жидкость», «конденсированная фаза — газ») вследствие некомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз. Адсорбция является частным случаем сорбции, процесс, обратный адсорбции — десорбция.

Параметр (Stat) — величина, значения которой служат для различения групп элементов некоторого множества между собой. Технический параметр — физическая величина, характеризующая какое-нибудь свойство технического устройства, системы, явления или процесса.

Циркуляция (Circulation) — круговорот, обращение. **Циркуляция** в тепло-технике — движение теплоносителя по замкнутому контуру в котлах, системах отопления.

Плотность тока (Current density) — векторная физическая величина, имеющая смысл силы тока, протекающего через единицу площади.

Стабилизация (Stabilize) — предотвращение изменения параметров под действием дестабилизирующих факторов.

Раствор (Solution) — однофазная система переменного или гетерогенного состава, состоящая из двух или более компонентов.

Сушка (Drying) — процесс принудительного удаления жидкости (чаще всего влаги/воды, реже иных жидкостей, например, летучих органических растворителей) из веществ и материалов.

Спекание (Agglomeration) — в технике, процесс получения твёрдых и пористых материалов (изделий) из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при повышенных температурах; часто при спекании меняются также физико-химические свойства и структура материала.

Печь (Furnace, kiln) — устройство для получения высокой температуры, необходимой в том или ином технологическом процессе (выпечка хлеба, обжиг керамики, термообработка металлов, лабораторные исследования).

Плавление (Colliquation) — это процесс перехода тела из кристаллического твёрдого состояния в жидкое, то есть переход вещества из одного агрегатного состояния в другое. Плавление происходит с поглощением **удельной теплоты плавления** и является фазовым переходом первого рода, которое сопровождается *скачкообразным* изменением теплоёмкости в конкретной для каждого вещества температурной точке превращения — температура плавления.

Слиток (Ingot) — брусок металла. Слитки могут обладать разной массой, формой и категорией.

Кек (Cake) — дисперсная фаза шламовых суспензий, отделяемая от жидкой фазы на стадии фильтрации.

Гранулы (Rounds) — комбинированные сухие сыпучие вещества и смеси или отдельные твёрдые дозированные и недозированные субстраты, спрессованные в виде крупинок шарообразной, неправильно кубической или цилиндрической формы.

Примесь (Impurity element) — химический элемент, перешедший в состав сплава в процессе его производства как технологическая добавка или как составляющее шихтовых материалов.

